



Universidade de Aveiro Departamento de Ambiente e Ordenamento
2009

**Elza Maria de
Assunção Almeida**

**Aerossol carbonoso: contribuição para a sua
caracterização**



**Elza Maria de
Assunção Almeida**

**Aerossol carbonoso: contribuição para a sua
caracterização**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Teresa Nunes, Professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais e namorado

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada da Universidade de Aveiro

vogais

Doutora Susana Marta Almeida
Investigadora Auxiliar do Instituto Tecnológico e Nuclear

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
Professora Associada da Universidade de Aveiro
(Orientadora)

agradecimentos

À professora Doutora Teresa Nunes, pelo apoio científico, orientações, críticas, sugestões, bem como pela disponibilidade permanente que sempre me concedeu.

Ao meu namorado Bruno por todo o incentivo, e por ser a pessoa que mais apoio me concedeu.

À minha amiga Patrícia por todo o apoio.

À Fátima Mirante pela ajuda, disponibilidade e partilha de experiência e conhecimentos.

À minha família, especialmente aos meus pais, pelo apoio que me deram não só neste momento, mas ao longo de toda a minha vida, sem eles nunca teria chegado onde cheguei.

palavras-chave

Aerossol atmosférico, aerossol carbonoso, métodos termo-ópticos.

resumo

O conhecimento da composição química do aerossol atmosférico é essencial e de grande interesse tanto para os estudos climáticos como para avaliação de efeitos na saúde e ambiente. Um dos principais constituintes do aerossol atmosférico é o material carbonoso, sendo este constituído pelas fracções de carbono orgânico (CO), carbono elementar (CE) e carbonatos (CC). O material carbonoso particulado pode ser quantitativamente determinado por diversas técnicas, sendo a análise pelo método termo-óptico a mais usual. A presença de material carbonatado nas amostras de aerossóis representa uma potencial interferência na quantificação de CO e CE pelos métodos termo-ópticos, pelo que é recomendada a exposição das amostras a uma atmosfera ácida durante várias horas. Os métodos *NIOSH*, *IMPROVE* e mais recentemente o método desenvolvido e denominado por *EUSAAR*, são exemplos de métodos de análise termo-óptica com protocolos de temperatura diferentes. No Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) também se desenvolveu um sistema e método de análise termo-óptico que tem vindo a ser usado há mais de uma década.

Atendendo ao histórico de dados sobre o material carbonoso em aerossóis existente no DAO, considerou-se do maior interesse a realização de uma inter-comparação entre os métodos *DAO* e *EUSAAR*^{*}, representando este último o método proposto para ser adoptado na rede Europeia. O presente trabalho, teve como objectivo não só a realização do estudo de inter-comparação entre os dois métodos termo-ópticos referidos anteriormente, como ainda avaliar o efeito da acidificação na quantificação de CO, CE e CT. Deste modo foram usadas amostras quer de atmosferas de fundo urbano quer amostras provenientes de ensaios de queima doméstica realizados num fogão (recuperador de calor). Paralelamente a este estudo foi também adaptado e desenvolvido um método para quantificação de carbonatos em aerossóis. O método desenvolvido foi usado para quantificação de carbonatos em amostras de diferentes origens: urbanas e túnel rodoviário.

Na análise comparativa entre amostras $PM_{2.5}$ acidificadas/ não acidificadas, de proveniência urbana efectuada com 5 réplicas para cada amostra, pelos dois métodos, *DAO* e *EUSAAR*^{*} verificou-se na generalidade que as diferenças nos resultados não são significativas. No entanto, na aplicação do teste estatístico t , constatou-se que nalguns componentes carbonáceos individualizados por cada um dos métodos, a hipótese nula, não era confirmada. Na análise das amostras provenientes da queima doméstica, a acidificação das amostras não conduziu a diferenças significativas na quantificação do CT, tendo-se observado no entanto uma maior variabilidade na distribuição das diferentes fracções de material carbonoso.

A inter-comparação dos métodos termo-ópticos, *DAO* e *EUSAAR**, revelou que quando as análises são efectuadas com pequena diferença temporal, os resultados são equivalentes. Em relação à comparação de resultados obtidos no âmbito deste trabalho pelo método *EUSAAR** e os obtidos anteriormente pelo método *DAO* para as mesmas amostras, apesar de apresentar uma boa correlação entre si na quantificação de CO e CT, ocorre uma diminuição significativa de material entre os dois momentos. Em relação à quantificação de CE, a correlação entre métodos é bastante inferior mas em média não se verifica diminuição de material como seria de esperar, visto o CE não estar sujeito a perdas por volatilização como pode ocorrer na fracção orgânica. Por último, na quantificação de carbonatos verifica-se a importância destes nas amostras da fracção grosseira, principalmente quando estas provêm de zonas ricas em depósitos calcários. Por exemplo, em Coimbra amostras de $PM_{2,5-10}$ colhidas numa estação de fundo urbano mostraram que os carbonatos podem ter uma contribuição para o CT superior à do CE, representando entre 2 a 37% do CT presente no material particulado. Amostras colhidas em igual período na cidade do Porto apresentam em média concentrações de carbonatos bastante inferiores às observadas em Coimbra. A quantificação de carbonatos em amostras de $PM_{2,5}$ colhidas igualmente numa estação de fundo urbano revelou apenas níveis vestigiais desta forma de carbono. De igual modo não foram assinaladas quantidades significativas de carbonato nas fracções de material particulado com dimensões entre 1 e 10 μm de diâmetro provenientes de um túnel rodoviário (Lisboa), representando menos de 1% do CT quantificado nas mesmas.

keywords

Atmospheric aerosol, carbonaceous aerosol, thermo-optical methods

abstract

The chemical composition knowledge of atmospheric aerosol is essential as well as very interesting for both climate studies and for assessment on health and environment effects. One of the main constituents of atmospheric aerosol is the carbonaceous material, which is composed by fractions of organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and carbonate carbon (CC). The particulate carbonaceous material can be quantitatively determined by various methods. The most usual one is analyzing the material by the thermo-optical method. The presence of carbonated material in the aerosol samples represents a potential interference in the OC and EC quantification by thermo-optical methods; therefore it is recommended to expose the samples to an acid atmosphere for several hours. *NIOSH*, *IMPROVE* and, more recently developed, *EUSAAR*, are examples of methods used for thermo-optical analysis with protocols of different temperatures. The Department of Environment and Planning (DAO) developed a system and method of thermo-optical analysis that has been used for over a decade.

Given the historical data on the carbonaceous material in aerosols existing DAO, it was of great interest to perform an inter-comparison of the *DAO* and *EUSAAR** methods, the latter representing the proposed method to be adopted in the European network. This work aimed not only the study of inter-comparison between the two thermo-optical methods mentioned above, but also the evaluation of the effect of acidification on the OC, EC and TC quantifications. Thus, samples were used either from urban atmospheres environment or from tests performed in a domestic stove. Parallel to this study a method for quantification of aerosol carbonates was also adapted and developed. The method was used for quantification of carbonates in samples of different origins: urban and road tunnel.

The comparative analysis between samples $PM_{2.5}$ acid/non-acid, from urban origin, with five replicates for each sample by the two methods, *DAO* and *EUSAAR**, resulted that the differences in results are not significant. However, when applying the statistical test *t*, in some carbonaceous individualized components of each method, the null hypothesis was not confirmed. In the analysis of the domestic burn samples, the acidification of the samples did not lead to significant differences in the quantification of TC, however there was a greater variability in the distribution of different fractions of carbonaceous material.

The inter-comparison of thermo-optical methods, *DAO* and *EUSAAR**, revealed that when the tests are performed with little time difference, the results are equivalent. Regarding the comparison of the results obtained in this work by *EUSAAR** method and those obtained previously by the *DAO* method for the same samples, despite having a good correlation between them in the OC, TC quantification, there is a significant reduction of material between the two moments.

For the quantification of EC, the correlation between methods is much lower but in average there is no material decrease as expected, since the EC was not subject to volatilization losses as may occur in the organic fraction.

Finally, in the carbonate quantification, the methods are very important in most of the fraction samples, especially when they come from areas rich in limestone deposits. For example, in Coimbra samples $PM_{2.5-10}$ taken from an urban background station showed that the carbonates might have a higher contribution to the TC than the EC, representing between 2-37% of TC present in the particulate material. Samples collected at the same period in Porto have, in average, carbonate concentrations well below than those observed in Coimbra. The carbonate quantifications in samples of $PM_{2.5}$ also taken from an urban background station revealed just insignificant levels of this form of carbon. Finally, there were not significant amounts of carbonate fractions of particles with dimensions between 1 and 10 μm in diameter from a road tunnel (Lisbon), representing less than 1% of TC measured in them.



Índice

1	Introdução	1
2	Estado de Arte	3
2.1	Aerossol Atmosférico	3
2.1.1	Propriedades físicas do aerossol	5
2.1.2	Composição química do aerossol	6
2.1.3	Efeitos no clima e saúde	7
2.2	Aerossol Carbonoso	8
2.2.1	Carbono elementar	11
2.2.2	Carbono orgânico	13
2.2.2.1	Aerossóis Orgânicos Primários (AOP)	14
2.2.2.2	Aerossóis Orgânicos Secundários (AOS)	15
2.2.3	Carbonatos	16
2.3	Métodos de quantificação do aerossol carbonoso	17
2.3.1	Métodos químicos	18
2.3.2	Métodos térmicos	19
2.3.3	Métodos ópticos	20
2.3.4	Métodos termo-ópticos	22
2.3.4.1	Comparação de métodos - <i>NIOSH</i> , <i>IMPROVE</i> e <i>EUSAAR</i>	25
2.3.4.2	Pressupostos e limitações do método de análise termo-óptico	31
3	Procedimento Experimental	33
3.1	Sistema de análise termo-óptico	35
3.1.1	Descrição do sistema de análise termo-óptico da UA	35
3.1.2	Evolução térmica dos protocolos <i>DAO</i> e <i>EUSAAR*</i>	39
3.1.3	Efeito da acidificação na quantificação de CO e CE	43
3.2	Determinação de Carbonatos	44
4	Resultados e Discussão	49
4.1	Análise comparativa entre amostras acidificadas/não acidificadas	49
4.2	Inter-comparação de métodos termo-ópticos – <i>DAO</i> e <i>EUSAAR*</i>	55
4.3	Quantificação de carbonatos em amostras de aerossol urbano de fundo	63
5	Conclusão	72
	Bibliografia	76
	Anexos	86



Índice de figuras

Figura 2.1 – Processos que ocorrem na atmosfera na interacção gases-partículas-nuvens (adaptado de Akseleson <i>et al.</i> , 1995).	3
Figura 2.2 – Esquema representativo da distribuição do aerossol atmosférico (adaptado de Finlayson-Pitts & Pitts, 2000)	6
Figura 2.3 - Esquema representativo da formação de aerossóis orgânicos secundários (adaptado de Dusek, 2000).	15
Figura 2.4 - Termogramas representando o protocolo de temperaturas dos protocolos NIOSH e IMPROVE (fonte: Cavalli & Putaud, 2009).	26
Figura 2.5 – Localização das 20 estações que constituem a rede EUSAAR (fonte: Laj <i>et al.</i> , 2009).	29
Figura 2.6 - Representação do programa de temperaturas baseado no projecto EUSAAR (fonte: Cavalli <i>et al.</i> , 2008).	30
Figura 3.1 – Analisador termo-óptico construído no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.	35
Figura 3.2 – Esquema representativo do sistema de análise termo-óptico (fonte: Cerqueira <i>et al.</i> , 2004).	36
Figura 3.3 – Representação do interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-óptico (fonte: Afonso <i>et al.</i> , 2004).	38
Figura 3.4 – Termogramas representativos dos protocolos de temperatura, DAO (a) e EUSAAR* (b) utilizados neste estudo.	41
Figura 3.5 – Curvas de distribuição do ácido carbónico e do ião bicarbonato em função do pH (adaptado de Mombourquette, 2007).	45
Figura 3.6 (a), (b) e (c) - Equipamento utilizado no método de quantificação de carbonatos.	47
Figura 4.1 – Massa de carbono analisada com e sem tratamento ácido pelo método EUSAAR* (a) e método DAO (b) referente à amostra 1.	49
Figura 4.2 - Massa de carbono analisada com e sem tratamento ácido pelo método EUSAAR* (c) e método DAO (d) referente à amostra 2.	50
Figura 4.3 - Massa de carbono analisada pelos métodos EUSAAR* e DAO com tratamento ácido (a) e sem tratamento ácido (b) referente à amostra 1.	51
Figura 4.4 - Massa de carbono analisada pelos métodos EUSAAR* e DAO com tratamento ácido (c) e sem tratamento ácido (d) referente à amostra 2.	52



Figura 4.5 – Relação entre as massas de CT (a) CO (b) CE (c) e razão CO/CE (d) das amostras de queima doméstica analisadas com e sem tratamento ácido pelo método DAO.....	54
Figura 4.6 – Análise comparativa entre os métodos DAO e EUSAAR* em amostras de queima doméstica (I) e de proveniência urbana (II). Comparação da massa de CT (a), CO (b), CE (c) e da razão CO/CE.	56
Figura 4.7 – Resultados da campanha de Inverno (Porto). Comparação das concentrações de CT (a), CO (b), CE (c) e razão entre as concentrações CO/CE, obtidos na análise comparativa pelos métodos DAO e EUSAAR*.....	59
Figura 4.8 - Resultados da campanha de Verão (Porto). Concentrações de CT (a), CO (b), CE (c) e razão entre as concentrações CO/CE, obtidos na análise comparativa pelos métodos DAO e EUSAAR*.	60
Figura 4.9 - Resultados da campanha de Inverno (Coimbra). Concentrações de CT (a), CO (b), CE (c) e razão entre as concentrações CO/CE, obtidos na análise comparativa pelos métodos DAO e EUSAAR*.....	61
Figura 4.10 - Resultados da campanha de Verão (Coimbra). Concentrações de CT (a), CO (b), CE (c) e razão entre as concentrações CO/CE, obtidos na análise comparativa pelos métodos DAO e EUSAAR*.....	62
Figura 4.11 - Concentração de PM _{2,5-10} e respectiva percentagem em carbono (a); concentração dos componentes carbonosos (b); concentração dos carbonatos e percentagem que estes representam em termos de CT, para cada uma das amostras (c).	65
Figura 4.12 - Concentração de PM _{2,5-10} e sua percentagem em carbono (a); concentração dos componentes carbonosos (b); concentração dos carbonatos e percentagem que estes representam em termos de CT, para cada uma das amostras (c).	66
Figura 4.13 - Concentração de PM _{2,5-10} e sua percentagem em carbono (a); concentração de cada um dos componentes de carbono (b); concentração dos carbonatos bem como a percentagem que estes representam em termos de CT (c).	67
Figura 4.14 - Concentração de PM _{2,5-10} e sua percentagem em carbono (a); concentração de cada um dos componentes de carbono (b); concentração dos carbonatos e percentagem que estes representam em termos de CT (c).	68
Figura 4.15 – Mapa geológico de Portugal (adaptado de Brilha & Henriques, 2001).....	69
Figura 4.16 – Representação esquemática da distribuição dos principais centros de exploração de massas minerais na Região Centro (adaptado de Mendes & Cardoso, 2008).	70



Figura I-A - Gráfico obtido durante a aquisição da análise da massa de carbonatos no padrão [D].....	88
Figura II-A - Gráfico que relaciona a concentração medida no analisador de CO_2 na forma de voltagem, com os respectivos valores teóricos das garrafas de calibração CO_2 (ppm).....	91
Figura II-B – Gráfico representativo dos valores médios de span e zero registados durante uma calibração diária.....	91
Figura II-C – Modelo da folha de cálculo utilizada na análise termo-óptica (método <i>EUSAAR*</i>) e expressões subjacentes ao cálculo dos teores de carbono.....	93



Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Valores de CO, CE e CO/CE em PM _{2,5} , para as várias atmosferas, obtidos em estudos efectuados em países europeus.	10
Tabela 2.2 – Valores médios de CE e CP obtidos em estudos efectuados utilizando os protocolos, NIOSH e IMPROVE (adaptado de Chow <i>et al.</i> , 2001).	27
Tabela 2.3 – Programa de temperatura referente ao protocolo EUSAAR 2 (adaptado de Cavalli <i>et al.</i> , 2009).	31
Tabela 3.1 - Programas de temperatura do protocolo baseado no protocolo EUSAAR (EUSAAR*) e do protocolo DAO.	40
Tabela 4.1 – Valores calculados através do teste estatístico <i>t</i> e respectivos valores teóricos, para comparação das médias obtidas nas amostras com/sem acidificação prévia, em cada um dos métodos.	51
Tabela 4.2 - Valores calculados através do teste estatístico <i>t</i> e respectivos valores teóricos, para comparação entre as médias obtidas pelos dois métodos com e sem acidificação prévia.	52
Tabela I-A - Valores de caudal registados durante a calibração do Medidor de caudal mássico com o Medidor de bolha de sabão a 25°C (Sistema C).....	87
Tabela II-A - Valores de caudal registados no analisador A termo-óptico durante a calibração do Medidor de caudal mássico com o Medidor de bolha de sabão a 21°C.....	89
Tabela II-B – Valores medidos durante uma das calibrações do analisador de CO ₂ com as garrafas de CO ₂ de diferentes concentrações.....	90
Tabela II-C – Valores medidos no analisador de CO ₂ na forma de voltagem e respectivos valores teóricos das garrafas de CO ₂ em ppm.....	90
Tabela III-A – Cálculo da massa média das amostras de brancos analisados para utilizar no cálculo da concentração de carbonatos na atmosfera.....	94
Tabela IV-A - Valores médios e gama de variação da massa de carbono (µg) obtidos nas amostras de proveniência urbana e de queima doméstica	95
Tabela IV-B – Valores médios e gama de variação da concentração de carbono (µg·m ⁻³) obtidos nas campanhas de Coimbra e Porto (Inverno/Verão).....	95



Lista de símbolos e abreviaturas

A_a	Área amostrada	cm^2
A_c	Área do círculo analisado	cm^2
AOP	Aerossóis Orgânicos Primários	
AOS	Aerossóis Orgânicos Secundários	
CC	Carbonatos	
CE	Carbono elementar	
CI	Carbono inorgânico	
CN	Carbono negro	
CO	Carbono orgânico	
CO ₁ ; CO ₂ ; CO ₃ ; CO ₄	Fracções de CO de volatilidades decrescentes	
CO ₂	Dióxido de carbono	
COT	Carbono orgânico total (soma das várias fracções de CO com o CP)	
COV's	Compostos Orgânicos Voláteis	
CP	Carbono pirolítico	
CT	Carbono total	
DAO	Departamento de Ambiente e Ordenamento	
DAO	Protocolo desenvolvido no DAO	
dp	Diâmetro das partículas	
EUSAAR	European Supersites for Atmospheric Aerosol Research	
EUSAAR*	Protocolo baseado no protocolo original EUSAAR	
FID	Detector de Ionização de Chama, do inglês "Flame Ionization Detection"	
HPA	Hidrocarbonetos poliaromáticos	
IMPROVE	Interagency Monitoring of Protected Visual Environments	
L_{anal}	Comprimento analisado	(m)
l_{tiras}	Comprimento das tiras	(m)
m_{anal}	Massa analisada	(μ g)
MBS	Medidor de bolha de sabão	
m_{cf}	Massa de carbono no filtro total amostrado	(μ g)
m_{cf}^*	Massa de carbono no filtro total amostrado corrigida com a massa média dos brancos	(μ g)
MCM	Medidor de caudal mássico	
m_{CCa}	Massa de carbonatos analisada	(μ g)
m_{CCf}	Massa de carbonatos no filtro total amostrado	(μ g)
n_c	Número de círculos analisados	



NDIR	Espectrofotómetro de Infravermelhos Não Dispersivo, do inglês “Non Dispersive Infrared”	
NIOSH	National Institute of Occupational Safety and Health	
OTM	Oxidação térmica do mangânes	
PM _x	Partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a x µm, do inglês “Particulate Matter”	
Q _{ar}	Caudal de ar filtrado	(m ³ ·min ⁻¹)
RTO	Reflectância Termo-Óptico	
t	Tempo de amostragem	(min)
t _{teórico}	Valores teóricos do teste estatístico t	
TTO	Transmitância Termo-Óptico	
UA	Universidade de Aveiro	
V _{ar.}	Volume de ar amostrado	(m ³)
[CC] _{atm.}	Concentração de carbonatos na atmosfera	(µg·m ⁻³)
\overline{m}_b	Massa média das amostras de brancos analisados	(µg)
[C] _{atm}	Concentração de carbono na atmosfera	(µg·m ⁻³)
t _{calculado}	Módulo dos valores calculados através do teste estatístico t	



1 Introdução

O uso cada vez maior de fontes móveis de poluição tem resultado no aumento da procura de combustíveis fósseis. Também a crescente industrialização dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, com a fixação de grandes indústrias, associado ao aumento das populações, levam a um aumento na emissão de poluentes, afectando directamente a saúde humana e ambiental. Os problemas de saúde causados pela poluição atmosférica podem variar, podendo levar a dificuldades na respiração, problemas cardiovasculares e cancro do pulmão.

O aerossol atmosférico consiste num dos problemas mais evidentes de poluição atmosférica. Este é constituído por partículas sólidas e líquidas que se encontram em suspensão na atmosfera, sendo um componente com grande influência na saúde humana e ecossistemas. Devido ao papel que o aerossol atmosférico representa na atmosfera, tem-se verificado nos últimos séculos e sobretudo nas últimas décadas um grande interesse no seu estudo científico.

Vários são os fenómenos naturais em que os aerossóis atmosféricos participam, intervindo na formação de nuvens e precipitação, no balanço radiativo da atmosfera, na visibilidade, nas permutas entre o oceano e troposfera e eventuais modificações na camada de ozono (Alves, 2005).

Um dos principais componentes do aerossol atmosférico é o aerossol carbonoso, o qual desempenha um importante papel no balanço radiativo terrestre e no clima. Normalmente é classificado em duas fracções, carbono orgânico (CO) e carbono elementar (CE), por vezes também denominado de carbono negro (CN). O CO é constituído por uma mistura complexa de compostos orgânicos, podendo ser emitido directamente para a atmosfera (CO primário) ou ser produzido a partir de produtos de baixa pressão de vapor que resultam de reacções químicas atmosféricas (CO secundário) (Park *et al.*, 2005). Por outro lado, o CE é produzido pela combustão incompleta de combustíveis fósseis, utilizados nos transportes, madeira para aquecimento residencial, produção de energia e processos industriais (Bae *et al.*, 2007). A estas duas fracções pode ainda juntar-se uma terceira, formada por carbono inorgânico na forma de carbonatos (CC).

Numerosos métodos termo-ópticos têm sido desenvolvidos com o intuito de proceder a uma diferenciação e quantificação do CE e CO. A inter-comparação entre os diferentes métodos e equipamentos é de extrema relevância, facilitando a comparação de



resultados obtidos para diferentes locais, para além de permitir uma validação de dados. Por outro lado, também é de extrema relevância, o conhecimento da concentração e distribuição das diferentes fracções que compõem o aerossol carbonoso, de modo a proceder-se a uma avaliação dos impactes que estes causam sobre a saúde humana bem como sobre o balanço radiativo e processos fotoquímicos atmosféricos.

No âmbito deste trabalho desenvolveu-se um estudo de inter-comparação de dois métodos termo-ópticos de quantificação do material carbonoso presente no aerossol atmosférico. Um dos métodos foi desenvolvido no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (método *DAO*), tendo sofrido alguns ajustes ao longo dos anos, enquanto o outro teve como base o método proposto pelo *EUSAAR* (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research).

De igual modo foi adaptado um método para quantificação de carbonatos em amostras de aerossóis colhidas em filtros de quartzo. Foi feita uma avaliação das implicações dos diferentes métodos na separação/quantificação de CO e CE, assim como as repercussões nos rácios CO/CE que são vulgarmente usados como traçadores de fontes de combustão.

Para além da parte introdutória onde se explica o enquadramento e importância deste trabalho, o documento que se apresenta inclui mais quatro capítulos. No segundo capítulo encontram-se aprofundados os temas referentes ao aerossol atmosférico, aerossol carbonoso e aos métodos de quantificação do aerossol carbonoso. No terceiro capítulo, são descritos os procedimentos relativos, ao método de quantificação de carbonatos, ao sistema de análise termo-óptico da UA bem como uma descrição da inter-comparação de métodos utilizados neste estudo (*DAO* e *EUSAAR**). Por último os capítulos quatro e cinco são referentes à apresentação de resultados/discussão e conclusão.



2 Estado de Arte

2.1 Aerossol Atmosférico

O termo aerossol, criado por Schumauss em 1920, refere-se a partículas sólidas e líquidas que se encontram em suspensão na atmosfera, e que podem variar em termos de tamanho, desde alguns nanómetros a dezenas de micrómetros, compreendendo assim, o material particulado (Seinfeld & Pandis, 1998). A composição e tamanho destas partículas dependem das fontes de emissão e dos processos químicos que ocorrem na atmosfera. Na Figura 2.1 encontram-se representados os principais processos que ocorrem na atmosfera, na interacção entre gases, partículas e nuvens.

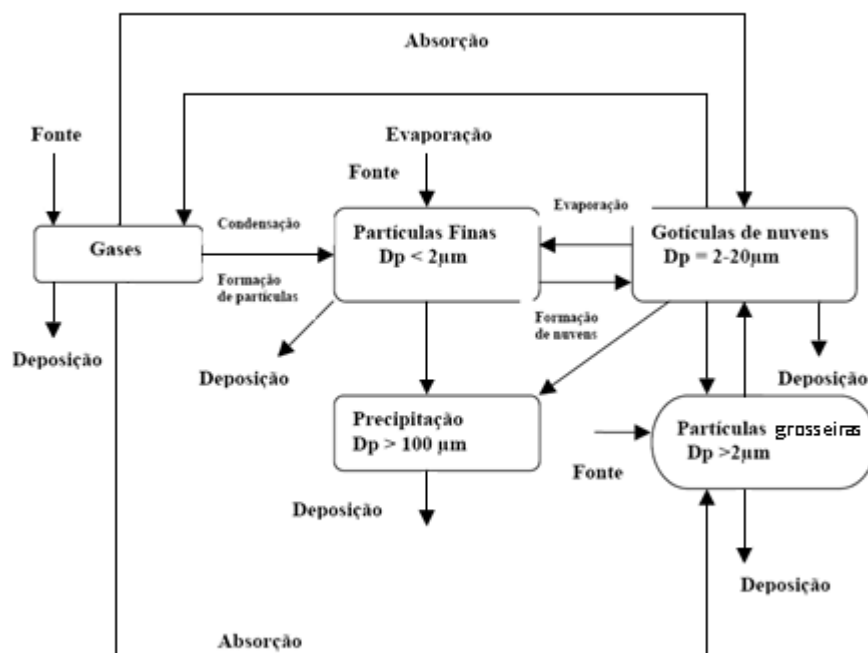


Figura 2.1 – Processos que ocorrem na atmosfera na interacção gases-partículas-nuvens (adaptado de Akselsson *et al.*, 1995).

O aerossol pode ser classificado como primário ou secundário. O aerossol primário é emitido directamente pela fonte de emissão (natural ou antropogénica), dispersando-se na atmosfera sem a ocorrência de transformações químicas. Por outro lado, o aerossol secundário é formado a partir de gases precursores que ao reagirem na atmosfera conduzem a produtos que por nucleação, condensação e colisão podem dar origem a novas partículas. Estes gases precursores tanto podem ser de origem natural como



antrópica, destacando-se por exemplo o grupo dos compostos terpénicos emitidos em grande escala pela vegetação.

A origem do aerossol encontra-se associada tanto a fontes naturais como antropogénicas. Por um lado, os processos naturais são essencialmente devidos, à acção do vento no solo, nas rochas (produzindo poeiras), e no mar (produzindo o spray marinho), às emissões biogénicas (incluindo a vegetação), à actividade vulcânica e às queimadas, dando origem ao aerossol primário. Os aerossóis biogénicos primários são produzidos através da desintegração e dispersão do material vegetal e animal bem como pela dispersão da matéria microbiana a partir de uma variedade de superfícies para a atmosfera (Alves *et al.*, 2007). Por outro lado, processos industriais, queima de combustíveis, agricultura, exploração mineira e construção emitem uma grande diversidade de material particulado quer em composição quer em dimensão.

Nas últimas décadas, é notório o grande interesse em relação ao papel dos aerossóis no clima e na química da atmosfera. Os aerossóis atmosféricos desempenham um importante contributo no balanço da radiação da Terra através da dispersão e absorção da radiação solar (efeito directo). Estes provocam a diminuição da visibilidade e trazem consequentemente repercussões para a saúde humana, especialmente as partículas contendo hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) (Alves *et al.*, 2007). Para além disso também têm influência indirecta na formação das nuvens, actuando como núcleos de condensação destas.

O aerossol atmosférico é por sua vez dividido em dois grupos de diferentes tamanhos, partículas finas ($PM_{2,5}$), partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a $2,5\ \mu m$ e partículas grosseiras, partículas com diâmetro aerodinâmico maior que $2,5\ \mu m$. As $PM_{2,5}$ apresentam na sua constituição, compostos de sulfato, nitrato, amónia, matéria orgânica, que resultam da conversão gás-partícula após oxidação, carbono elementar, espécies da crosta terrestre entre outros compostos (Lane *et al.*, 2007). As partículas grosseiras são constituídas maioritariamente por poeiras provenientes do solo, fragmentos biológicos e sal marinho (Seinfeld & Pandis, 1998). Estas partículas, em áreas com elevada densidade populacional, chegam a atingir muitas vezes elevadas concentrações. Os problemas de qualidade do ar envolvendo as partículas orgânicas intensificaram-se após a revolução industrial na Inglaterra bem como noutros países europeus e parte dos Estados Unidos (Donahue *et al.*, 2009). As propriedades aerodinâmicas das partículas estão associadas à composição química, origem, transporte e sua remoção. O tamanho



aerodinâmico depende da densidade da partícula e corresponde ao tamanho de uma esfera de densidade unitária de $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, com as mesmas características aerodinâmicas. As partículas com o mesmo tamanho e forma, mas que diferem em termos de densidade, possuem diâmetros aerodinâmicos diferentes.

Durante todos estes séculos, o Homem acreditava que as emissões consistiam no único processo de introdução de matéria particulada orgânica na atmosfera (Donahue *et al.*, 2009). Em ambientes urbanos, as emissões pelos transportes rodoviários são amplamente reconhecidas como fontes significativas de partículas atmosféricas. Estudos realizados estimaram que a contribuição destes varia entre 30-50% da massa de PM_{10} em áreas urbanas (Viana *et al.*, 2006). O transporte rodoviário distingue-se das outras fontes de poluição atmosférica, devido às emissões serem bastante próximas dos receptores humanos, havendo uma menor oportunidade de diluição das emissões atmosféricas (Viana *et al.*, 2006).

2.1.1 Propriedades físicas do aerossol

As partículas susceptíveis de causarem maiores danos, interagindo com a radiação, com a formação de nuvens e com a saúde humana, são aquelas que apresentam maior tempo de residência na atmosfera. Em 1973, Whitby, de modo a relacionar o tamanho das partículas com o processo de formação destas, introduziu os seguintes termos: modo de nucleação ($0,001\text{-}0,1 \mu\text{m}$), modo de acumulação ($0,1\text{-}1 \mu\text{m}$) e o modo de sedimentação ou das partículas grosseiras ($> 1 \mu\text{m}$) (Seinfeld & Pandis, 1998).

No modo de nucleação, inserem-se as partículas resultantes da conversão gás-partícula, ou seja, este modo é provido de partículas emitidas ou recém nucleadas (formadas directamente da fase gasosa). O modo de acumulação consiste numa coagulação e condensação heterogénea, constituído por partículas que afectam gravemente a visibilidade e a saúde. Por último as partículas pertencentes ao modo de sedimentação são aquelas originadas por processos mecânicos, possuindo maiores diâmetros aerodinâmicos, sendo consequentemente retiradas rapidamente da atmosfera pelos processos de sedimentação gravítica, formação de nuvens e precipitação. Por um lado as partículas pertencentes aos modos de nucleação e acumulação são denominadas de partículas finas, enquanto as partículas do modo de sedimentação são designadas de partículas grosseiras. Na Figura 2.2, encontra-se uma representação geral das características das partículas atmosféricas de acordo com o seu tamanho. A hipótese original de Whitby e colaboradores é representada pela linha sólida, com três modas. A



quarta moda (moda das partículas ultra-finas), bem como os dois picos por vezes observados na moda de acumulação são representados pelas linhas a tracejado.

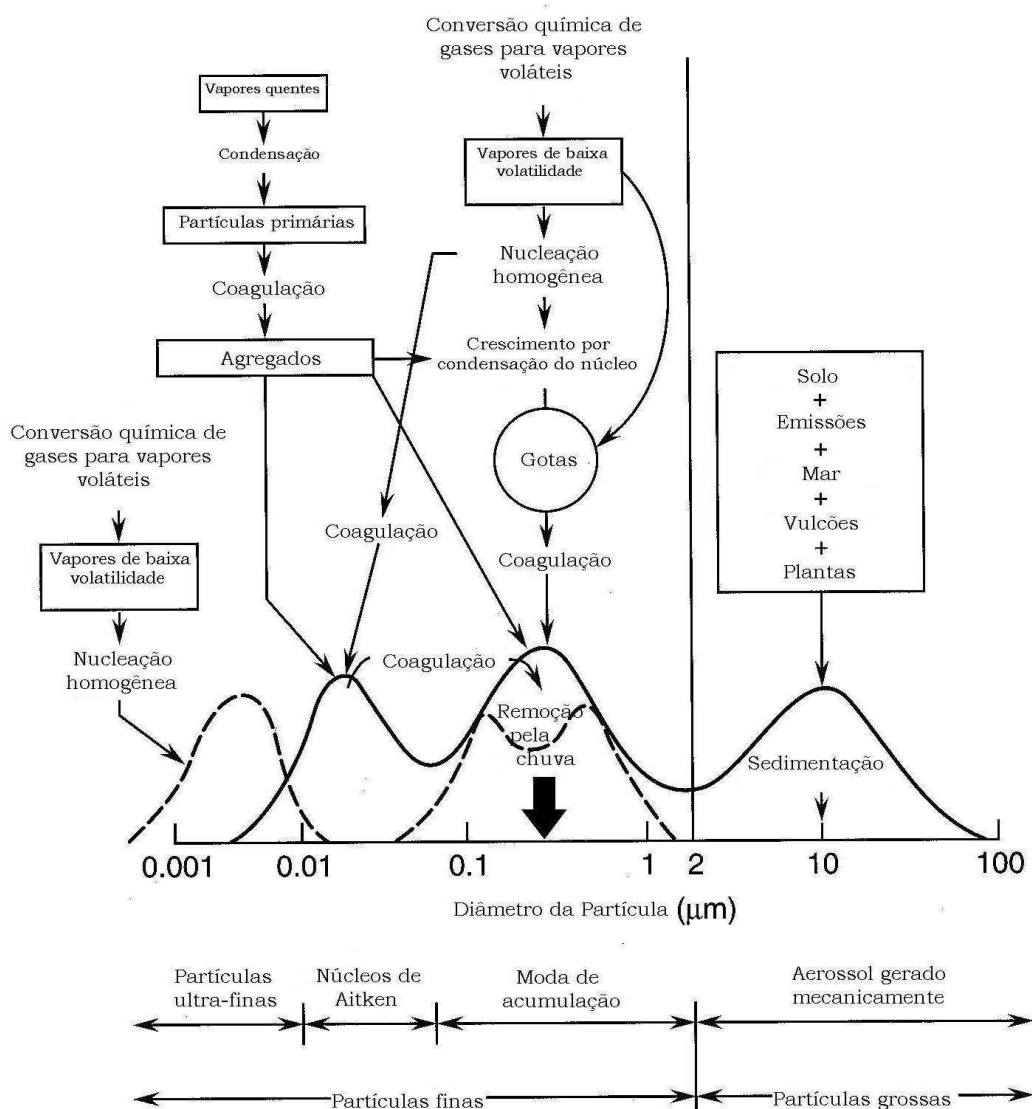


Figura 2.2 – Esquema representativo da distribuição do aerossol atmosférico (adaptado de Finlayson-Pitts & Pitts, 2000)

2.1.2 Composição química do aerossol

Relativamente à composição química do aerossol, este é constituído por uma variedade de espécies químicas, inorgânicas e orgânicas, entre as quais se destacam, os sulfatos (SO_4^{2-}), os nitratos (NO_3^-), a amónia (NH_4^+), material orgânico, espécies da crosta terrestre, sal marinho, iões de hidrogénio e água. Destas espécies, o sulfato, amónia, carbono orgânico e elementar, e certos metais de transição são encontrados predominantemente no grupo das partículas finas. Por outro lado, os materiais da crosta



terrestre (silício, cálcio, magnésio, alumínio e ferro), bem como as partículas orgânicas biogénicas (pólen, esporos e fragmentos de plantas), encontram-se maioritariamente no grupo das partículas grosseiras. Quanto ao nitrato, este pode ser encontrado em ambas as fracções, fina e grosseira (Seinfeld & Pandis, 1998).

2.1.3 Efeitos no clima e saúde

Os aerossóis ao participarem em diversos fenómenos naturais, desempenham um importante papel sobre a meteorologia e clima. Tais fenómenos abrangem a formação de nuvens e precipitação, o balanço radiativo da atmosfera, a visibilidade, as permutas entre o oceano e a troposfera e as eventuais modificações na camada de ozono.

As causas das mudanças no balanço energético global são denominadas forçantes radiativas. Estas alterações radiativas causam diferenças nos fluxos de energia da radiação solar (máxima intensidade na gama do visível) e da radiação terrestre (máxima intensidade na radiação infra-vermelha), na atmosfera. As forçantes radiativas dos aerossóis dependem de vários parâmetros, existindo incertezas na determinação destes, levando muitas vezes à omissão da importância do papel dos aerossóis nos modelos climáticos. A forçante radiativa global dos aerossóis atmosféricos é bastante significativa, na ordem de $-0,50 \pm 0,40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, enquanto o efeito indirecto global é da ordem de $-0,90 \pm 0,50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ contra uma forçante radiativa do conjunto dos gases de efeito de estufa de $+2,59 \pm 0,26 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ (Artaxo *et al.*, 2006).

O efeito directo dos aerossóis no clima, envolve os mecanismos que afectam directamente o fluxo de radiação solar na superfície terrestre, podendo levar tanto ao arrefecimento como ao aquecimento desta, dependendo das propriedades intrínsecas das partículas de aerossóis e da reflectividade do solo. Ocorre assim, uma alteração no fluxo da energia solar, afectando o aquecimento adiabático da atmosfera, assim como o calor conservado nos oceanos, sendo a superfície directamente afectada. Ao aumentar-se a concentração em aerossóis, aumenta-se a dispersão e consequentemente a quantidade de radiação solar que chega à superfície da Terra, existindo assim, uma forçante radiativa negativa que tende a arrefecer a superfície terrestre (Oliveira, 2006).

As nuvens cobrem aproximadamente 60% da superfície terrestre, actuando de duas formas distintas no ciclo energético. As que se encontram a uma menor altitude e apresentam maior espessura reflectem a radiação solar para a atmosfera, enquanto as nuvens que se encontram a uma maior altitude e tem menor espessura transmitem a



radiação solar bloqueando ao mesmo tempo a passagem da radiação infravermelha emitida pela Terra (Artaxo *et al.*, 2006). O efeito indirecto dos aerossóis influencia a formação das nuvens, actuando como núcleos de condensação, sendo alteradas as suas propriedades microfísicas através da formação de gotículas de nuvens de menores dimensões, mas em maior número. Este processo leva a uma redução na precipitação e consequentemente a um aumento do tempo médio de permanência na atmosfera. Devido a este efeito ocorre um aumento do albedo das nuvens, em que a quantidade de radiação solar reflectida para fora da Terra aumenta, diminuindo consequentemente a quantidade que atinge a superfície terrestre, efeito negativo. No entanto, as nuvens, além de absorverem e reflectirem a radiação solar, podem também absorver e emitir radiação de grande comprimento de onda, levando neste caso a um efeito positivo no aumento de temperatura (Baron & Willeke, 2001). Outra característica importante dos aerossóis, relacionada com o clima, é o efeito que estes exercem sobre a dinâmica vertical da atmosfera, inibindo o transporte vertical do vapor de água.

Vários estudos epidemiológicos têm demonstrado uma associação entre o aumento da concentração de partículas em ambientes urbanos e efeitos adversos na saúde humana, principalmente em idosos com doenças respiratórias e cardiovasculares (Koike & Kobayashi, 2006). A inalação de material particulado, especialmente o de menores dimensões, leva ao aumento de problemas respiratórios e cardiovasculares, conduzindo a uma alteração do sistema imunitário a materiais estranhos, destruição dos tecidos pulmonares, cancro e morte prematura. O potencial das partículas para provocarem danos na saúde encontra-se relacionado com as suas dimensões, quanto menores forem as dimensões das partículas, maiores são os efeitos adversos causados. Ao serem inaladas, a maioria das PM_{10} são depositadas no nariz e na garganta, no entanto, são as partículas de menores dimensões as mais perigosas, pois após inalação, depositam-se nos pulmões e devido a apresentarem uma área superficial mais elevada por unidade de massa levam a um favorecimento da solubilização, entrando com maior facilidade nas células, e daí serem transportadas dos pulmões até outros órgãos.

2.2 Aerossol Carbonoso

O estudo científico do aerossol carbonoso tem-se tornado recentemente um dos temas de maior importância no domínio das ciências atmosféricas. Apesar de alguns dos aspectos da investigação do aerossol carbonoso terem sido explorados ao longo de várias décadas, o reconhecimento geral da sua importância global remonta apenas ao início de 1990. Este deixa de ser considerado um poluente de importância local ou



regional para passar a ser visto como um componente atmosférico de importância mundial (Gelencsér, 2004).

A principal razão da popularidade do material carbonoso é o facto de representar uma grande fracção do aerossol atmosférico, podendo representar em média cerca de 10 a 30% da massa total de partículas em suspensão, encontrando-se envolvido nos impactes do aerossol na saúde, visibilidade e no clima (Clarke *et al.*, 1984; Shah *et al.*, 1986; Wolff *et al.*, 1982). O material carbonoso constitui um importante componente da matéria particulada em atmosferas urbanas, rurais e industriais, encontrando-se maioritariamente associado à fracção fina do aerossol atmosférico. As espécies de aerossol carbonoso podem contribuir significativamente para a massa total das partículas finas, 20 a 40%, se tiverem origem em atmosferas com um grau de poluição elevado (Rogge *et al.*, 1993). Em áreas urbanas este pode representar até 50% da massa particulada de $PM_{2.5}$ (Gelencsér, 2004; Nunes & Pio, 1993).

O aerossol carbonoso é composto por uma mistura complexa de substâncias contendo átomos de carbono, geralmente classificadas em duas fracções principais, tais como, o carbono elementar (CE), também denominado de carbono negro (CN) e o carbono orgânico (CO), estando estas designações principalmente associadas à técnica de análise utilizada na sua quantificação. Para além destas duas fracções, por vezes o aerossol carbonoso também apresenta na sua constituição uma pequena fracção de materiais inorgânicos, constituída essencialmente por carbonatos (CC) (Xuxiang *et al.*, 2008). O carbono total (CT) representa a soma do CE, CO e CC. Destas fracções a que apresenta maior relevo é a de CE, devido às suas importantes propriedades ópticas e ao facto de este ser um importante traçador de emissões de combustões, as quais caracterizam esta fracção do material carbonoso (Castro, 1997). Os aerossóis carbonosos consistem em matéria orgânica altamente polimerizada, com baixos teores em hidrogénio e oxigénio. Na Tabela 2.1, encontram-se alguns valores médios de material carbonoso, nomeadamente de CO, CE e razão CO/CE, em $PM_{2.5}$ segundo diferentes atmosferas, obtidos em vários estudos realizados em países europeus. É também notória a presença de aerossóis carbonosos em regiões remotas, longe de qualquer fonte, sugerindo que estes possam ser transportados a longa distância. Estas pequenas partículas atmosféricas são predominantemente produzidas por processos de combustão, aquecimento doméstico, queima de biomassa, etc (Sarkar *et al.*, 2001). No entanto as emissões biogénicas a partir da vegetação ou de animais também constituem uma fonte de aerossóis carbonosos.



Tabela 2.1 – Valores de CO, CE e CO/CE em PM_{2,5}, para as várias atmosferas, obtidos em estudos efectuados em países europeus.

Referências	Locais	Atmosferas	Períodos	CO ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	CE ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	CO/CE
Lonati <i>et al.</i> , 2005	Milan (Itália)	B	Verão	48	71	0,7
Rodriguez, 2002	Catalunya (Espanha)	B	1 ano	8,0	3,0	2,7
Hueglin <i>et al.</i> , 2005	Switzerland (Suiça)	B	1 ano	5,4	4,2	1,3
Hueglin <i>et al.</i> , 2005	Switzerland (Suiça)	B	1 ano	3,4	1,8	1,9
Salma <i>et al.</i> , 2004.	Budapest (Hungria)	B	Primavera	8,1	4,7	1,7
Lonati <i>et al.</i> , 2005	Milan (Itália)	UF	Verão	5,1	1,2	4,5
Lonati <i>et al.</i> , 2005	Milan (Itália)	UF	Inverno	13,4	1,6	8,8
Salma <i>et al.</i> , 2004.	Budapest (Hungria)	UF	Primavera	4,0	0,3	12
Kubátová <i>et al.</i> , 2002	Ghent (Bélgica)	UF	Inverno	8,6	2,9	3,0
Kubátová <i>et al.</i> , 2002	Ghent (Bélgica)	UF	Verão	3,7	1,5	2,5
Hueglin <i>et al.</i> , 2005	Switzerland (Suiça)	SU	1 ano	3,2	1,6	2,0
Hueglin <i>et al.</i> , 2005	Switzerland (Suiça)	R	1 ano	2,4	1,3	1,8
Rodriguez, 2002	Catalunya (Espanha)	R	1 ano	2,2	0,2	11
Hueglin <i>et al.</i> , 2005	Switzerland (Suiça)	R	1 ano	1,1	0,4	2,8
Decesari <i>et al.</i> , 2001	Valley (Itália)	R	Inverno	7,2	0,9	8
Decesari <i>et al.</i> , 2001	Valley (Itália)	R	Verão	2,9	0,3	10
Viana <i>et al.</i> , 2006	Barcelona (Espanha)	UF	Inverno	3,5	1,5	2,3
Viana <i>et al.</i> , 2006	Barcelona (Espanha)	UF	Verão	6,5	2	3,25
Oliveira, 2006	Açores (Portugal)	CO	Inverno	0,43	0,06	7,17
Oliveira, 2006	Açores (Portugal)	CO	Verão	0,61	0,08	7,63
Oliveira, 2006	Aveiro (Portugal)	R	Inverno	11,9	2,15	5,53
Oliveira, 2006	Aveiro (Portugal)	R	Verão	4,93	1,03	4,79
Oliveira, 2006	Sonnblick (Áustria)	PM	Inverno	0,77	0,10	7,70
Oliveira, 2006	Sonnblick (Áustria)	PM	Verão	2,20	0,36	6,11

Atmosferas: B: Berma/Passeio; UF: Urbana de fundo; SU: Suburbana; R: Rural; CO: Condições oceânicas; PM: Pico montanhoso.

As distribuições de tamanho e estado de mistura da fracção carbonosa são relevantes devido à sua influência no forçamento radiativo do aerossol, tempo de permanência na atmosfera e efeitos na saúde (Hitzenberger *et al.*, 2006). Este tem sido apontado como contributo para a diminuição do albedo nas superfícies da neve e do gelo, onde se deposita, colaborando no agravamento do aquecimento global (EOS, 2004). As



propriedades catalíticas dos aerossóis carbonosos têm sido observadas na formação de sulfatos acídicos, podendo provocar o ataque dos tecidos pulmonares, causar danos na vegetação e ataque nas construções (Chang & Novakov, 1979).

2.2.1 Carbono elementar

Várias são as designações utilizadas para a fracção da matéria carbonácea de cor negra. Para além da designação de carbono elementar (CE), esta também é muitas vezes designada como carbono negro (CN), carbono grafítico e refractário, encontrando-se as diferentes denominações relacionadas com a técnica de determinação analítica utilizada (Castro, 1997).

O termo carbono elementar é considerado eleito na medição selectiva do componente refractário. A definição CE é bastante utilizada na descrição das características da reactividade físico-química das partículas carbonosas (Afonso *et al.*, 2004). Identifica normalmente o carbono que não volatiliza abaixo de uma determinada temperatura, geralmente cerca de 550°C (Bond & Bergstrom, 2006). Este termo consiste numa definição operacional baseada na estabilidade do carbono a temperaturas elevadas. O termo CE infere implicitamente que este componente consiste inteiramente em carbono, embora nenhum dos métodos usados seja capaz de determinar o carbono como um elemento. Um nome mais preciso para esta substância é o termo carbono refractário. Os métodos que são capazes de determinar a composição elementar são, de facto adequados apenas para a determinação do carbono total (CT). (Bond & Bergstrom, 2006).

Carbono grafítico refere-se ao estado molecular do carbono. A atribuição deste termo a esta espécie também se deve ao facto de esta possuir uma estrutura similar à da grafite impura (Bond & Bergstrom, 2006). A definição CN é bastante utilizada nos modelos climáticos, em processos atmosféricos que interagem com a radiação. Este termo resulta da cor negra característica desta fracção, apresentando uma forte absorção nos comprimentos de onda visível, infravermelho e ultravioleta próximos, sendo eficaz na redução da visibilidade (Bond & Bergstrom, 2006).

O CE encontra-se normalmente associado aos métodos térmicos e a uma determinação directa do carbono, enquanto o CN é frequentemente utilizado para medições baseadas em métodos ópticos. Ao longo do texto adopta-se o termo CE sempre que nos referimos a esta fracção do aerossol carbonoso.



Embora o CE em si apresente baixo dinamismo a nível químico, não volatilizando a condições ambiente é provido de propriedades adsorptivas e catalíticas, conferindo-lhe uma elevada importância no transporte e transformação de poluentes ao nível da troposfera (Cerqueira *et al*, 2004).

A formação do CE ocorre a temperaturas elevadas, através de processos que envolvem a pirólise de materiais carbonáceos, levando a uma redução dos hidrocarbonetos a uma estrutura próxima da grafite, ocorrendo tanto na fase gasosa ou envolvendo partículas líquidas ou sólidas de material carbonoso. O CE é produzido particularmente pela combustão incompleta de combustíveis fósseis utilizados nos transportes, madeira usada para aquecimento residencial, geração de energia e processos industriais sendo emitido directamente para a atmosfera (Bae *et al*, 2007). Os incêndios naturais também constituem uma fonte significativa deste componente.

As concentrações de CE em áreas urbanas podem causar efeitos prejudiciais na saúde e levar a um escurecimento dos monumentos. Os efeitos radiativos do CE não podem ser negligenciados, uma vez que este é um componente dominante na absorção de luz dentro do aerossol atmosférico. São essenciais informações precisas sobre o CE nas previsões do forçamento radiativo. Mudanças relativamente pequenas no input do CE podem alterar o forçamento radiativo de positivo para negativo (Latha & Badarinath, 2004).

Vários estudos têm mostrado que o tempo de vida do CE varia de uma semana a dez dias, podendo ser transportado até centenas ou milhares de quilómetros da sua área de origem (Husain *et al.*, 2007; Sánchez de la Campa *et al.*, 2009). O CE nos sedimentos e no solo actua como sequestrador de carbono do ciclo bio-atmosférico, podendo no entanto ser uma fonte de CO₂ no ciclo de carbono geológico a longo prazo. O CE ambiental não consiste num único composto ou num grupo de compostos com características bem definidas. Este consiste numa mistura de compostos que ocorrem ao longo de uma “combustão contínua”, contendo material biodegradável altamente condensado e fuligem refractária (Han *et al.*, 2007).

Os cientistas do solo separam muitas vezes o CE em duas categorias, carbonizado e fuligem. Esta classificação não se sobrepõe de todo com definições dadas pelos cientistas atmosféricos. Os cientistas atmosféricos classificam geralmente o CE com base nas suas propriedades de absorção de luz. O CE_{carbonizado}, consiste nas partículas de maiores dimensões (variação do diâmetro geralmente na ordem de 1 a 100 µm), formado



a temperaturas de combustão mais baixas, apresentando características morfológicas semelhantes ao material de origem. O CE_{fuligem} , por outro lado, é formado a temperaturas mais elevadas a partir da condensação de hidrocarbonetos na fase de vapor. As diferentes propriedades químicas e físicas existentes entre estas duas categorias de CE podem levar a diferentes propriedades ópticas e radiativas, apresentando portanto diferentes efeitos no clima (Han *et al.*, 2007). A taxa de oxidação do CE depende da disponibilidade de um oxidante, da temperatura da amostra e de outros materiais existentes na mistura deste, em que a presença de óxidos minerais pode acelerar a oxidação, mesmo numa atmosfera inerte. Ainda segundo Han *et al.*, (2007), quando expostos a oxidação química e térmica, o $CE_{\text{carbonizado}}$ decompõe-se muito mais rapidamente do que o CE_{fuligem} .

Muhlbaier & Williams (1982), demonstraram que o CE originado a partir da queima de madeira numa lareira, oxidou no ar a uma temperatura de 450°C. Em contrapartida, o CE proveniente de um motor a diesel oxidou a uma temperatura de 650°C, enquanto o CE proveniente de um aquecedor a óleo oxidou a uma temperatura de 750°C no ar. Leifeld (2007) descobriu que as temperaturas de decomposição do CE no ar aumentaram de 520°C na madeira carbonizada, para 620°C de fuligem, ultrapassando os 850°C para a grafite (Han *et al.*, 2007).

Segundo Sánchez de la Campa *et al.* (2009), nos E.U.A, o CE representa menos de 20% da concentração mássica total de aerossóis em áreas urbanas e 2-9% da concentração mássica do aerossol atmosférico em zonas rurais. Nas atmosferas de fundo urbano na Europa, a contribuição em termos de CE é de 5-9% ($PM_{2,5}$) e 1-6% ($PM_{2,5-10}$) (Sánchez de la Campa *et al.*, 2009).

2.2.2 Carbono orgânico

As partículas de carbono orgânico (CO) representam uma elevada variedade de compostos orgânicos, incluindo hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos, predominantemente de coloração branca ou mesmo incolor (Bae *et al.*, 2007). Normalmente, o CO compreende 10-50% da concentração total em massa dos aerossóis de matéria particulada atmosférica em várias regiões do mundo (Sánchez de la Campa *et al.*, 2009). Ainda segundo Sánchez de la Campa *et al.*, (2009) em atmosferas de fundo urbano na Europa a contribuição em termos de CO é de 21-54% ($PM_{2,5}$) e 10-27% ($PM_{2,5-10}$).



As partículas de CO apresentam um índice de refração próximo das partículas de sulfato, o que significa que estes são principalmente responsáveis pela dispersão da radiação solar, podendo contribuir significativamente na degradação da visibilidade e alterando o balanço radiativo terrestre negativamente (Sarkar *et al.*, 2001). Por outro lado, a solubilidade deste componente em água confere-lhe extrema importância na variação das interações aerossol-nuvem (Carvalho, 2003). Em termos de saúde pública, o CO suscita especial interesse devido à actividade cancerígena dos extractos orgânicos, nos quais se assinala um elevado número de compostos poliaromáticos resultantes da combustão de materiais.

Segundo um estudo efectuado por Sarkar *et al.*, (2001) durante o Inverno, as medições de CT podem ser bastante elevadas, devido ao aumento das concentrações de CO, resultantes do aumento das fontes de aquecimento, como a queima de lenha e carvão e queima de outras biomassas. Ainda segundo o mesmo, as condições meteorológicas também podem levar a uma estagnação dos poluentes, contribuindo para um aumento das concentrações de CT.

2.2.2.1 Aerossóis Orgânicos Primários (AOP)

As partículas de aerossóis orgânicos primários (AOP) são geralmente partículas libertadas directamente de diversas fontes, tais como, a partir da combustão de veículos automóveis, combustão doméstica, produção de energia através de combustíveis fósseis e das queimadas agrícolas e incêndios florestais (Lin *et al.*, 2009). No entanto, devido à grande diversidade de fontes e processos de emissão, a definição em si não pode ser tão simples quanto isso.

Uma parte do aerossol orgânico primário pode ser lançado com partículas individuais que são reconhecidas pela sua morfologia característica, tais como, as partículas de bioaerossol provenientes de fontes naturais. A outra parte do aerossol orgânico primário é lançada com partículas primárias que em si não são carbonosas, tal como, a matéria orgânica na superfície activa do aerossol de sal marinho.

Internamente as partículas mistas de origem predominantemente primária também podem ser libertadas através da nucleação de espécies inorgânicas de núcleos de carbono. Por outro lado, espécies orgânicas semi-voláteis podem condensar na forma de partículas inorgânicas ou fuligem, produzindo internamente partículas primárias mistas.



2.2.2.2 Aerossóis Orgânicos Secundários (AOS)

As partículas de aerossóis orgânicos secundários (AOS) consistem na matéria particulada formada a partir de transformações químicas de compostos orgânicos atmosféricos. O mecanismo de formação de partículas de AOS mais comumente estudado (Figura 2.3) é a oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV's), formando produtos de baixa volatilidade que posteriormente serão repartidos na fase condensada (Kroll & Seinfeld, 2008).

A formação de AOS a partir de precursores orgânicos voláteis é um processo importante na troposfera, especialmente em regiões onde a formação do ozono fotoquímico é significativa. Por um lado, representa um sumidouro importante para os produtos semi-voláteis foto-oxidantes de um conjunto de hidrocarbonetos antropogênicos e para os compostos orgânicos voláteis biogênicos (COV's), através do qual, espécies orgânicas são eventualmente removidas da atmosfera. Por outro lado, este processo é certamente uma importante fonte de partículas finas de aerossol (Gelencsér, 2004). Este carbono orgânico pode originar novas partículas por processos de nucleação (homogêneo e heterogêneo), assim como por processos de condensação sobre partículas pré-existentes.

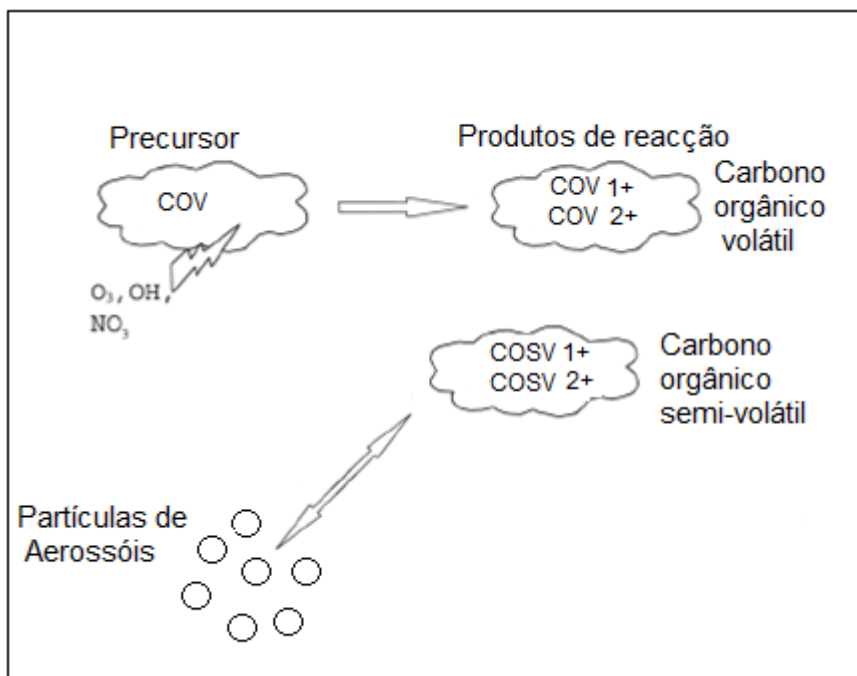


Figura 2.3- Esquema representativo da formação de aerossóis orgânicos secundários (adaptado de Dusek, 2000).



Contudo, a formação de AOS é significativamente influenciada pelas condições meteorológicas, em que as elevadas concentrações destes ocorrem em condições de céu limpo, baixa velocidade do vento e elevada humidade relativa (Lin *et al.*, 2009).

2.2.3 Carbonatos

Quantidades relativamente elevadas de aerossóis minerais são emitidas todos os anos a partir de regiões áridas terrestres sendo transportados amplamente por todo o mundo (Kelly & Wexler, 2005).

Na última década, cada vez mais é notório o crescente interesse no estudo dos carbonatos (CC) existentes na constituição dos aerossóis minerais, devido ao importante papel destes, na química da atmosfera, no clima global e forçamento radiativo (Cao *et al.*, 2005). Os carbonatos tratam-se de compostos inorgânicos que se podem encontrar na atmosfera sob a forma particulada, tendo origem essencialmente da erosão das rochas carbonatadas (Castro, 1997). Outras fontes específicas contribuem para a sua composição, tais como, abrasão de ruas, locais de construção e as poeiras do deserto (Jankowski *et al.*, 2008). Os carbonatos comparativamente com o CO e CE encontram-se presentes em baixas concentrações na constituição do aerossol carbonoso, compreendendo normalmente menos de 5% do carbono total na massa de aerossol (Appel *et al.*, 1976; Chow *et al.*, 1993; Hamilton & Mansfield, 1991; Ohta & Okita, 1984; Pio *et al.*, 1994; Sánchez de la Campa *et al.*, 2009). Estes compostos inorgânicos, desempenham um papel importante nas análises de carbono, podendo interferir na quantificação do CO e CE, decompondo-se a dióxido de carbono (CO_2) quando se atingem temperaturas elevadas (Chow & Watson, 2002). Ainda de acordo com um estudo realizado por Chow & Watson (2002), utilizando o protocolo *IMPROVE* na quantificação da concentração de carbonatos em $\text{PM}_{2.5}$ demonstraram que a maioria dos carbonatos decompõe-se a temperaturas superiores a 800°C .

Os CC podem afectar a química da atmosfera bem como alterar as características dos aerossóis, uma vez que a sua alcalinidade favorece a absorção de SO_2 e NO_x e sua conversão a SO_4 e NO_3 na superfície, assim como a remoção de HNO_3 e H_2SO_4 da fase gasosa. Além disso, os carbonatos reagem directa ou indirectamente com o ácido sulfúrico, nítrico e outros ácidos orgânicos (tais como ácido acético) através de reacções químicas homogéneas ou não-homogéneas (Xuxiang *et al.*, 2008). Estes processos levam por sua vez à deslocação do carbonato da fase particulada/líquida, para a fase



gasosa (CO_2). Uma das grandes dificuldades na determinação dos CC advém da própria química destes, cuja distribuição das espécies é dependente do pH.

Partículas minerais diferentes, incluindo a calcite (CaCO_3), provocam efeitos diferentes no forçamento radiativo terrestre. O CaCO_3 trata-se de um preeminente componente alcalino de fontes de matérias-primas das poeiras de origem Asiática (Cao *et al.*, 2005). Estudos anteriores sobre os CC focaram o Ca como um indicador, mas isso não é específico para o CC, porque tanto o CaO (óxido de cálcio) como o Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio) também contribuem para os níveis de Ca no ambiente.

Segundo um estudo efectuado por Xuxiang *et al.* (2008), durante a ocorrência de tempestades de poeiras na China os carbonatos representaram 12,9% do CT, com um valor de concentração médio de $7,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, enquanto durante a não ocorrência destas, estes representam 4,3% do CT, com uma média de $1,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

2.3 Métodos de quantificação do aerossol carbonoso

Uma variedade de técnicas de medição, tais como, métodos químicos, térmicos, termo-ópticos, foram desenvolvidas para a medição de partículas de CO e CE em aerossóis atmosféricos. Os métodos de análise de carbono diferem devido a vários aspectos, tais como, uso de medições directas ou indirectas, temperaturas de aquecimento, tempo de residência em cada temperatura, taxa de aumento da temperatura, atmosferas usadas na oxidação dos compostos orgânicos e o método usado para corrigir a pirólise (transmitância ou reflectância da luz) (Hering *et al.*, 1990; Cadle & Groblicki, 1982; Chow *et al.*, 1993). Os métodos de medição directa do material de carbono fornecem resultados de CT semelhantes, no entanto, diferenças nos aspectos operacionais dos métodos resultam em variações nas concentrações de CO e CE obtidas (Subramanian *et al.*, 2009).

A contribuição do carbono inorgânico é muitas vezes negligenciada, uma vez que as concentrações destes nas amostras de $\text{PM}_{2,5}$ são relativamente pequenas, e além disso, não existe um método de análise referência para a sua quantificação (Huang *et al.*, 2006; Ten Brink *et al.*, 2004; Watson *et al.*, 2005). No entanto, a fracção de carbonatos encontrada nas amostras de PM_{10} , não pode ser negligenciada, principalmente se tiverem presentes elevadas concentrações de poeiras minerais ou naturais (por exemplo, erosão natural, tempestades de areia) ou originadas pela abrasão de ruas ou de locais de construção (Arimoto *et al.*, 2004; Chow *et al.*, 2003).



Num estudo efectuado por Xuxiang *et al.* (2008), foi utilizado o ácido fosfórico (H_3PO_4) para quantificação de carbonatos na China em (Xi'an), em amostras de $\text{PM}_{2.5}$, recolhidas durante a ocorrência/não ocorrência de uma tempestade de poeiras. Durante a análise, os carbonatos foram totalmente libertados à temperatura ambiente (25°C). Estes são libertados sob a forma de CO_2 alguns segundos após a injeção de H_3PO_4 no filtro. O CO_2 é posteriormente transportado pelo gás de arraste (He), passando através de fornos de oxidação e redução sendo medidos na forma de CH_4 .

2.3.1 Métodos químicos

Nos métodos químicos recorre-se a uma extracção da fracção orgânica de forma a determinar a quantidade de CE através de uma volatilização térmica. No entanto, a fracção orgânica extraída também é possível quantificar, através da diferença do carbono elementar para o carbono total. Os métodos químicos com maior referência consistem nos métodos de extracção por solventes e extracção ácida (Castro, 1997). No entanto, este tipo de métodos apresenta como limitações o facto de necessitar de elevadas quantidades de amostra e solventes, bem como uma baixa eficiência na separação do CE e CO (Castro, 1997).

Extracção por solventes

Neste método, o carbono orgânico é separado sob duas fracções, em que a primeira é solubilizada em ciclohexano, enquanto a segunda fracção é extraída através de sucessivas solubilizações em benzeno e uma mistura de metanol-clorofórmio. A fracção carbonosa que permaneceu insolúvel corresponde ao CE, determinado com volatilização térmica com posterior análise do CO_2 . No entanto, este método conduz a uma sobrestimação da quantidade de CE, uma vez que, não é possível a extracção de toda a fracção orgânica do material particulado (Castro, 1997).

Digestão química

Neste tipo de métodos químicos, ocorre a destruição da fracção orgânica por ataque ácido [ácido nítrico a 70% ou ácido fluorídrico, seguida de hidróxido de amónia e uma mistura de ácido nítrico e clorídrico, ou ainda ácido nítrico concentrado levado à ebulição], sendo a fracção orgânica posteriormente determinada por diferença para o carbono total. No entanto, a digestão ácida pode atacar não só o material orgânico como também o material elementar, imputando à quantificação do CE um erro por defeito (Castro, 1997).



2.3.2 Métodos térmicos

Os métodos térmicos foram utilizados durante muitos anos na determinação da concentração de carbono em amostras de aerossóis atmosféricos (Chow *et al.*, 2001). O método mais simples e normalizado de determinação de carbono total consiste numa combustão a elevada temperatura com subsequente detecção de CO_2 , podendo dar uma leitura exacta da quantidade de carbono total, mesmo em níveis abaixo de $1 \mu\text{g}$, ou então converter o CO_2 a metano e analisá-lo por um detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detection*, FID). No entanto, este método não tem a capacidade de especiação dos compostos de carbono, podendo ser complementado com um pré-tratamento da amostra, permitindo a diferenciação entre carbono inorgânico (CI), carbono orgânico (CO) e carbono elementar (CE) (Gelencsér *et al.*, 2000).

Eventualmente o método desenvolvido por Cachier *et al.* (1989) foi o mais utilizado ao longo dos anos, baseado num procedimento de duas etapas de combustão. Este foi cuidadosamente otimizado de forma a minimizar os principais artefactos decorrentes nos processos térmicos, tais como, a carbonização de compostos orgânicos e a perda prematura da fuligem de carbono durante a etapa de volatilização. Neste método, antes de se proceder a uma determinação do CO e CE, os filtros são expostos a vapores ácidos, de forma a eliminar o teor de carbonatos presentes. Durante a etapa de pré-combustão (primeira etapa), o filtro com a amostra é aquecido rapidamente a uma temperatura de 340°C numa atmosfera oxidante. É necessário o aquecimento rápido, para favorecer a desabsorção dos compostos orgânicos, em detrimento da carbonização. Neste caso, de igual modo, o papel do oxigénio é também o de permitir uma minimização da carbonização. Após a etapa de pré-combustão, a fracção de carbono que permanece no filtro corresponde ao CE. Os filtros são posteriormente queimados a 1100°C . As determinações de CT e CE são ambas realizadas por titulação coulométrica (Gelencsér, 2004).

Outro método térmico conhecido, é o método de referência alemão denominado de VDI, o qual permite a minimização da carbonização através da extracção da amostra com solvente antes do início da combustão. Este é composto pelo método VDI 2465/1 e VDI 2465/2. No método VDI 2465/1, é feita a extracção com solvente numa mistura de tolueno-2-propanol de 50:50% (v/v), durante um período de 24 horas, de forma a remover os compostos orgânicos extraíveis. Após a secagem do filtro durante 4 horas numa atmosfera de azoto e após colocado 24 horas em vácuo, são removidos os compostos orgânicos não extraíveis por desabsorção térmica a 200°C durante 1 minuto, e a 500°C



durante 7 minutos. A restante fracção eventualmente corresponde ao CE, sendo queimado a 650°C, volatilizando na forma de CO_2 e determinado por coulometria. Por outro lado, o método VDI 2465/2 usa unicamente o fraccionamento térmico na determinação das fracções de carbono. Neste caso, as amostras são aquecidas previamente num fluxo de gás inerte a temperaturas de 350°C e 650°C para remoção dos compostos orgânicos. Seguidamente, é introduzido oxigénio no fluxo de gás (pelo menos 20% v/v) e a amostra é aquecida a 700°C para determinação do CE. Os gases libertados passam através de um catalisador de óxido de cobre/cério (IV) que converte os compostos de carbono a CO_2 , sendo este detectado por um espectrofotómetro de infravermelho não dispersivo (*Non Dispersive Infrared*, NDIR) (Gelencsér, 2004).

O método de oxidação térmica de manganês (OTM), sendo também um método térmico, utiliza durante a análise como agente oxidante o MnO_2 (dióxido de manganês) em contacto com a amostra. Apenas é utilizada a temperatura na separação entre o CO e CE: sendo o carbono volatilizado a 525°C classificado como CO e o carbono volatilizado a 850°C como CE. É de referir que este método foi optimizado para as propriedades da grafite policristalino, assim, qualquer material refractário de elevado peso molecular, mesmo que seja virtualmente carbono elementar, segundo este método é classificado como carbono orgânico (Gelencsér, 2004).

À medida que ocorre a volatilização do carbono orgânico, ocorre também a pirólise de parte do mesmo, imputando na quantificação do CE um erro por excesso. A grande limitação dos métodos térmicos reside neste facto, pois não permite uma correcção deste fenómeno (pirólise). Deste modo, geralmente estes métodos encontram-se associados a outros métodos, como por exemplo, a extracção química e métodos ópticos, resultando numa determinação mais eficiente dos compostos de carbono (Afonso *et al.*, 2004).

2.3.3 Métodos ópticos

O carbono negro, absorvendo significativamente a radiação solar, permite a sua determinação utilizando métodos ópticos. Este tipo de métodos baseia-se na transmitância ou reflectância de um feixe de luz através da amostra a analisar, encontrando-se normalmente associados a outras técnicas de análise (Castro, 1997). Os métodos ópticos mais utilizados são o aetalómetro (instrumento empregado na medição da atenuação de um feixe de luz ao atravessar um filtro de quartzo contendo partículas), análise por reflectância e o método do prato de integração (Afonso *et al.*, 2004).



Aetalómetro

Um método alternativo para a medição de carbono é o instrumento chamado aetalómetro, que se tornou amplamente utilizado para medir a concentração em massa do “carbono negro” em aerossóis. Este tem a capacidade de medição da concentração de carbono negro a partir da atenuação da intensidade da radiação luminosa através de uma tira contínua de filtro de quartzo, sobre a qual as partículas são recolhidas. O coeficiente de absorção de luz do aerossol é um parâmetro essencial envolvido nos cálculos da radiação atmosférica. O aetalómetro tem a grande vantagem de medição do coeficiente de absorção de luz do aerossol em diversos comprimentos de onda, embora os coeficientes de absorção derivados sejam sistematicamente mais elevados quando comparados com métodos de referência (Ng *et al.*, 2004).

O Aetalómetro dá uma medição em tempo real da concentração de um componente de aerossol, sendo específico para as emissões de combustão. Ele mede as espécies poluentes que se encontram em suspensão nas partículas carbonáceas, que são um componente omnipresente do tráfego e das emissões de combustão industrial. Este método óptico torna-se interessante quando se procede a um estudo da variabilidade dos níveis de CN, pois permite períodos de amostragem bastante reduzidos, tendo um funcionamento praticamente em contínuo. No entanto apresenta a desvantagem de necessitar de ser calibrado com um outro método (por exemplo: método termo-óptico), quando se pretende efectuar a caracterização quantitativa de atmosferas (Washington state department of Ecology, October 2003).

Análise por reflectância

Este método relaciona a concentração de CN presente na amostra, com a diminuição da intensidade de luz reflectida por uma fonte de luz provocada pelas partículas recolhidas num filtro. Esta fonte de luz incide sobre uma área de cerca de $0,3 \text{ cm}^2$ da amostra na câmara de amostragem, segundo um ângulo de 45° , sendo posteriormente determinada a intensidade de luz reflectida através de um detector (Castro, 1997). A intensidade inicial de luz reflectida é registada no início do período de amostragem e a intensidade final imediatamente antes da mudança do filtro, associando-se o escurecimento do filtro à concentração de CN, determinado pela razão das reflectâncias (Castro, 1997).



Método do prato de integração

Uma das técnicas mais comuns de determinação do CN, baseada nas propriedades de absorção do mesmo, é o chamado método do prato de integração. As partículas colhidas encontram-se dispostas num filtro sobre uma placa de vidro opalino, estando esta colocada na direcção de um raio de luz. A quantidade de luz transmitida através do filtro e das partículas é comparada com a luz transmitida através de um filtro branco, em que a diferença é devida à absorção pelas partículas. Sendo assumido que o CN representa o único absorvente particulado, logo a absorção de luz é proporcional à massa do mesmo (Castro, 1997).

Instrumento Fotoacústico

O instrumento de medição fotoacústico quantifica em cada minuto as mudanças na velocidade do som em resposta ao aquecimento e arrefecimento das partículas por um feixe de laser modulado. Pode ser possível relacionar as medições de CN às suas propriedades de absorção pela co-instalação de filtros de amostragem com base em medições fotoacústicas (Watson *et al.*, 2005).

2.3.4 Métodos termo-ópticos

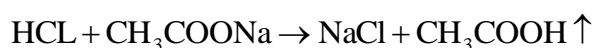
A conjugação de métodos ópticos com métodos térmicos tem levado ao aparecimento de técnicas designadas por termo-ópticas, as quais tentam dar resposta às principais limitações apresentadas pelos métodos térmicos.

O método de análise termo-óptico tem por base um método térmico, ao qual se adicionou um monitorizador das propriedades ópticas do filtro contendo a amostra ao longo do processo de aquecimento. A sua constituição consiste basicamente num tubo de quartzo com duas zonas de aquecimento, um laser, um detector do feixe de laser e num analisador de CO_2 (Castro, 1997, Chow *et al.*, 2004). Neste tipo de métodos a amostra de aerossol a analisar terá de ser recolhida num filtro de fibra de quartzo, uma vez que serão utilizadas temperaturas bastante elevadas em que apenas este tipo de filtros apresenta resistência a essas temperaturas, podendo ser aquecidos até uma temperatura de $1000^{\circ}C$ (Chow *et al.*, 2006). Os filtros de fibra de quartzo apresentam uma grande área de superfície específica sobre a qual adsorvem vapores orgânicos. Além disso, especula-se que o aquecimento dos filtros para reduzir os níveis de brancos pode aumentar a sua capacidade de adsorção de vapores orgânicos (Chow *et al.*, 2006).



Este método resume-se na libertação do carbono amostrado no filtro, através de um aquecimento controlado e oxidação, com posterior conversão a dióxido de carbono (CO_2) ou metano (CH_4) para detecção. A análise é efectuada em dois passos, sob duas atmosferas distintas, sendo a primeira atmosfera inerte (ausência de oxigénio) e a segunda oxidante (Birch, 2002). Numa primeira fase na ausência de O_2 , sob uma atmosfera contendo apenas hélio ou azoto (100% He ou 100% N_2), todo o CO é volatilizado (e carbonatos se existirem). Após a remoção do CO, numa segunda fase, na presença de uma atmosfera contendo uma mistura de oxigénio e hélio/azoto, ocorre a combustão do restante material carbonoso. Em ambas as atmosferas, o carbono libertado é oxidado cataliticamente (óxido cúprico) a CO_2 , podendo este ser ainda reduzido a metano e quantificado com um FID, em vez de NDIR.

Se não se proceder a uma pré-acidificação da amostra, com o objectivo de eliminação dos carbonatos, embora na maioria das amostras ambientais o teor em carbonatos seja insignificante, principalmente para o aerossol fino ($d_p < 2,5 \mu\text{m}$), dependendo da gama de tamanhos de partículas colhidas e das fontes, estes serão quantificados como CO ou CE. Isto verifica-se uma vez que este componente poderá evoluir em qualquer secção do termograma, todavia, a maioria dos carbonatos é provável que evolua em torno dos 600°C (Afonso *et al.*, 2004). Isto significa, que mesmo existindo numa quantidade relativamente pequena estes poderão influenciar na quantificação do CE, a menos que sejam removidos por acidificação. A acidificação por sua vez poderá libertar ácidos orgânicos voláteis dos seus sais, o que seria correspondente da fracção de CO, tais como:



Portanto, os carbonatos poderiam ser mais propriamente denominados de carbono “ácido-libertado”. O ácido oxálico, um dos principais constituintes dos aerossóis, na presença de cálcio presente no aerossol de sal marinho, tende a formar oxalato de cálcio insolúvel. Após o aquecimento, esta espécie decompõe-se em CaCO_3 sendo este refractário termicamente até 650°C , e o CO, apenas metade da sua massa será determinada como CO, e a outra metade aparecerá como CE no método termo-óptico (Gelencsér, 2004).

Durante a primeira fase de aquecimento, na ausência de O_2 , em simultâneo com a volatilização do CO, ocorre também a pirólise de parte do mesmo. Este fenómeno não se



consegue impedir durante esta fase, consistindo basicamente no processo pelo qual o CO, a temperaturas elevadas altera a sua composição química, adquirindo uma estrutura semelhante à do CE, sendo posteriormente analisado como CE, imputando à fracção de CE um erro por excesso e por outro lado, um erro por defeito à fracção de CO (Castro, 1997). A ocorrência da pirólise depende de vários factores, tais como, a quantidade de CO, temperatura, períodos de aquecimento e da presença de compostos inorgânicos (Gelencsér, 2004).

No entanto, ao contrário dos métodos estritamente térmicos, o método termo-óptico permite corrigir em parte este fenómeno de pirólise. A correcção ocorre através da monitorização da reflectância ou transmitância da luz através da matriz do filtro, durante a análise térmica (Afonso *et al.*, 2004). O carbono pirolítico (CP) assinalado, libertado durante a segunda fase, retirado ao CE total, é quantificado na segunda fase de aquecimento e somado à fracção orgânica.

A determinação da separação entre as fracções de carbono está dependente do método de análise utilizado. Na utilização dos métodos termo-ópticos para quantificação de CO e CE, tem sido observados diferentes metodologias que afectam a separação entre CO e CE, ou seja, são as condições de operação que definem o conteúdo de CE e CO existente no material carbonoso (Bae *et al.*, 2007). Por sua vez o processo óptico usando transmitância ou reflectância também conduz a pequenas diferenças tendo em conta o modo como as partículas do filtro interagem com a radiação.

Estudos anteriores mostraram que o carbono total libertado (soma de CO e CE) é sensível quer ao programa de temperatura utilizado durante a análise, como também ao gás de purga usado durante os diferentes passos de temperatura, estando a magnitude desta sensibilidade dependente do tipo de partículas de aerossóis analisados (Bae *et al.*, 2007).

A técnica transmitância termo-óptica (TTO) foi iniciada por Huntzicker *et al.* (1982), sendo posteriormente desenvolvida por Birch & Cary (1996). A não contabilização da formação do CP pode influenciar significativamente a separação CO/CE. De modo a corrigir este fenómeno de pirólise, no método de TTO recorre-se a uma monitorização da transmissão da luz do laser através da amostra, usada também na separação do CO/CE (Subramanian *et al.*, 2009). Quando a monitorização do filtro se baseia neste tipo de métodos, o laser interage tanto com a superfície como com o interior das partículas contidas no filtro (Castro, 1997).



O método de reflectância termo-óptico (RTO) tem sido amplamente utilizado na quantificação do CE existente nos aerossóis ambientais e nas emissões na fonte, sendo também recentemente aplicado na medição do CE nos sedimentos. O método RTO difere do método TTO no facto de utilizar a reflectância da luz do laser para determinação da separação CO/CE, ou seja, utiliza uma combinação de etapas de temperatura, através de um aquecimento progressivo em atmosferas controladas e um acompanhamento óptico (reflectância de 633 nm de luz e transmitância através de um depósito de aerossóis no filtro), de modo a obterem-se diferentes fracções de carbono. Estas fracções incluem o CE e CO, determinadas em função da luz reflectida, do protocolo de temperatura e da atmosfera (Han *et al.*, 2007). Quando a monitorização do filtro é feita com base na reflectância, o feixe de laser interage principalmente com a superfície de partículas depositadas no filtro, não sendo sensível a fenómenos que ocorram no interior da partícula e principalmente no interior do filtro (Castro, 1997).

2.3.4.1 Comparação de métodos - *NIOSH*, *IMPROVE* e *EUSAAR*

Com o objectivo de uniformização dos procedimentos e de forma a permitir uma comparação dos componentes de aerossol carbonoso, vários protocolos têm sido propostos. Entre estes destacam-se o *NIOSH* (National Institute of Occupational Safety and Health) e o *IMPROVE* (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) (Afonso *et al.*, 2004).

O protocolo de evolução térmica *IMPROVE* tem determinado concentrações de aerossóis de carbono em mais de 100.000 amostras de $PM_{2,5}$ e PM_{10} . Este protocolo tem sido aplicado em numerosos estudos de caracterização do aerossol atmosférico à escala urbana, regional e global (Chow *et al.*, 2001). Existem diferenças significativas entre estes dois protocolos, tais como, diferenças na instrumentação utilizada e na análise óptica, no entanto, a principal diferença reside na utilização de diferentes programas de temperatura, diferindo no tempo de residência em cada etapa de aquecimento (Sciare *et al.*, 2003). O método *NIOSH* usa um tempo de residência fixo, enquanto o método *IMPROVE* prescreve um tempo de permanência variável de forma a permitir que os picos detectados pelo FID (detector de ionização de chama) voltem à linha de base, dando origem a picos bem definidos (Gelencsér, 2004). Antes da introdução de oxigénio, o protocolo *IMPROVE* atinge os 550°C, enquanto o *NIOSH* atinge os 850°C, como mostra a Figura 2.4. Relativamente às diferenças ópticas, por um lado, o protocolo *IMPROVE* utiliza a reflectância na correcção óptica da pirólise, por outro, o protocolo *NIOSH* utiliza a transmitância (Birch, 2002; Chen *et al.*, 2004; Chow *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2005).

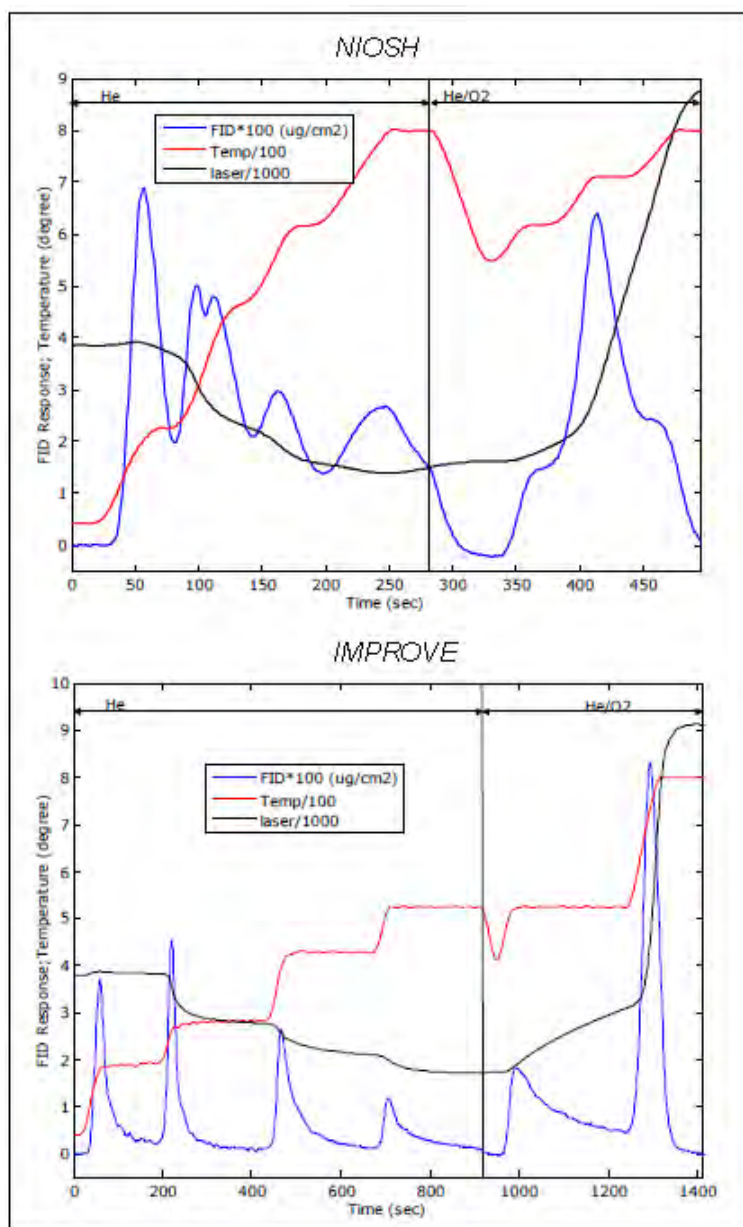


Figura 2.4 - Termogramas representando o protocolo de temperaturas dos protocolos *NIOSH* e *IMPROVE* (fonte: Cavalli & Putaud, 2009).

Comparações efectuadas entre estes dois protocolos de análise de carbono revelaram diferenças nos valores de CE obtidos, apesar de apresentarem valores de CT semelhantes (Chow *et al.*, 2001). Segundo Afonso *et al.* (2004), demonstrou-se que a concentração de CE obtida por um protocolo baseado no *IMPROVE* original é superior à concentração de CE obtida por um protocolo baseado no *NIOSH* original. No entanto a maior concentração de CE determinada pelo protocolo *IMPROVE* poderá dever-se à presença de compostos orgânicos que sofreram volatilização a temperaturas superiores a 600°C. De acordo com Chow *et al.* (2001), o CE obtido pelo protocolo *NIOSH* era



tipicamente menos de metade do CE obtido pelo *IMPROVE*, com acidificação e correcção de pirólise. Na Tabela 2.2 encontram-se alguns estudos efectuados, onde se pode comparar os resultados obtidos por cada um dos métodos, constatando-se que de um modo geral, e como já foi referido, o CE obtido no protocolo *IMPROVE* é maior do que o obtido pelo *NIOSH*.

Tabela 2.2 – Valores médios de CE e CP obtidos em estudos efectuados utilizando os protocolos, *NIOSH* e *IMPROVE* (adaptado de Chow *et al.*, 2001).

Local de amostragem	Tipo de amostra	<i>IMPROVE</i>		<i>NIOSH</i>	
		CE ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CP ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CE ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CP ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Dallas, Texas (a)	Comercial	1,6	0,9	0,3	0,0
Houston, Texas (a)	Comercial	1,0	0,7	0,1	0,0
Houston, Texas (a)	Industrial	1,3	0,8	0,0	0,0
Houston, Texas (a)	Residencial	0,9	0,5	0,0	0,0
Houston, Texas (a)	Residencial	0,9	0,1	0,0	0,0
La Merced, Mexico (b)	Comercial	3,4	1,0	1,4	0,0
Xalostoc, Mexico (b)	Industrial	6,5	0,0	5,1	0,0
Xalostoc, Mexico (b)	Industrial	5,1	0,0	0,9	0,0
Xalostoc, Mexico (b)	Industrial	3,7	1,2	1,8	1,9
Xalostoc, Mexico (b)	Industrial	3,8	0,2	1,0	0,0
Xalostoc, Mexico (b)	Industrial	9,9	0,0	2,1	0,0
Nezahuatcoyotl, Mexico (b)	Residencial	21	3,7	17,5	0,0
Nezahuatcoyotl, Mexico (b)	Residencial	23,4	4,5	12,1	0,1
Nezahuatcoyotl, Mexico (b)	Residencial	30,2	0,0	21,2	0,1
Nezahuatcoyotl, Mexico (b)	Residencial	16,8	0,0	4,6	0,0
Nezahuatcoyotl, Mexico (b)	Residencial	19,6	0,0	11,6	0,1
Nezahuatcoyotl, Mexico (b)	Residencial	24	0,2	7,4	0,1
Nezahuatcoyotl, Mexico (b)	Residencial	17,9	0,0	7,2	0,0
Great Basin National Park	Não urbanas	1,3	1,4	0,3	0,0
Great Basin National Park	Não urbanas	1,5	1,4	1,0	0,0
Great Basin National Park	Não urbanas	1,1	1,4	0,1	0,1
Jarbridge Wilderness	Não urbanas	0,8	0,3	0,2	0,0
Jarbridge Wilderness	Não urbanas	1,6	1,8	0,2	0,7
James River Wilderness	Não urbanas	2,0	2,5	0,4	0,4
James River Wilderness	Não urbanas	3,3	4,3	1,1	0,0
Sequoia National Park	Não urbanas	1,0	0,4	0,2	0,0
Sequoia National Park	Não urbanas	4,7	7,6	0,8	3,5
Great Smoky National Park	Não urbanas	6,5	12,3	1,2	11,5
Great Smoky National Park	Não urbanas	4	4,5	0,9	4,9
Great Smoky National Park	Não urbanas	2,2	3,0	0,4	0,4
Shenandoah National Park	Não urbanas	4,6	2,0	1,2	2,9
Shenandoah National Park	Não urbanas	1,3	1,8	0,5	0,0
Shenandoah National Park	Não urbanas	6,5	8,2	1,1	5,6
Washington, DC	Comercial	10,8	0,0	6,2	0,0
Washington, DC	Comercial	4,9	1,8	0,7	0,0



Washington, DC	Comercial	10,3	0,2	1,7	12,6
Brighton, Colorado (c)	Agricultura sub-urbana	0,4	0,2	0,0	0,0
Brighton, Colorado (c)	Agricultura sub-urbana	0,4	0,0	0,0	0,0
Brighton, Colorado (c)	Agricultura sub-urbana	0,5	0,0	0,0	0,0
Brighton, Colorado (c)	Agricultura sub-urbana	0,5	0,0	0,0	0,0
Brighton, Colorado (c)	Agricultura sub-urbana	0,6	0,0	0,0	0,0
Xalostoc, Mexico (b)	Escape de veículos automóveis	9,5	0,0	3,8	0,0
Xalostoc, Mexico (b)	Escape de veículos automóveis	10,5	0,0	3,1	0,0
Glorieta, Mexico (b)	Escape de veículos automóveis	2,6	0,6	0,8	0,0
Vallejo, Mexico (b)	Escape de veículos automóveis	8,4	0,2	5,1	0,0
Vallejo, Mexico (b)	Escape de veículos automóveis	6,1	0,0	2,9	0,0
Vallejo, Mexico (b)	Escape de veículos automóveis	4,5	0,7	2,1	0,0
Camionera, Mexico (b)	Escape de autocarro a diesel	4,2	1,0	2,0	0,0
Del Norte, Mexico (b)	Escape de autocarro a diesel	5,7	0,1	3,4	0,0
Ochoa, Mexico (b)	Escape de autocarro a diesel	22,5	1,9	14,2	0,0
Ochoa, Mexico (b)	Escape de autocarro a diesel	24,1	1,3	18,2	0,0
Mexico	Solo do lago de leite seco	0,2	0,3	0,0	0,0
Mexico	Solo de aterro	0,0	1,0	0,1	0,0
Mexico	Pilha de armazenamento	1,0	6,0	0,4	0,3
Mexico	Pilha de armazenamento	0,5	0,7	0,0	0,0
Mexico	Poeira de estrada pavimentada	2,5	0,3	0,9	0,0
Mexico	Poeira de estrada pavimentada	2,8	0,2	1,2	0,0
Mexico	Solo	0,0	0,4	0,0	0,0
Estados Unidos (d)	Não urbana	3,3	-	1,1	-
Porto, Portugal (e)	Urbana	24,9	-	17,8	-
Moitinhos, Portugal (e)	Rural	24 μ g	-	8,1 μ g	-
Estados Unidos (d)	Urbana	10,8	-	6,2	-

(a) Price *et al.* 1998, Tropp *et al.* 1998; (b) Doran *et al.* 1998, Edgerton *et al.* 1999; (c) Watson *et al.* 1998; (d) Chow, 2001; (e) Afonso, 2004.

Actualmente na Europa não existe um procedimento padrão para a determinação da fracção de aerossol carbonoso, o que implica que dados provenientes de laboratórios e locais diferentes, apresentem especificidades intrínsecas à metodologia usada, não



podendo ser comparáveis. Deste modo, no âmbito do projecto *EUSAAR* (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research) surge um grupo de trabalho que tem por objectivo testar e implementar um protocolo único, resultante dos avanços científicos no que concerne à medição de CO/CE presente no aerossol atmosférico de modo a ultrapassar as limitações existentes até à data. Este protocolo visa integrar as medições das propriedades atmosféricas dos aerossóis a partir de uma rede de distribuição contendo 20 estações terrestres europeias de alta qualidade (Figura 2.5). O objectivo deste projecto consiste em garantir uma harmonização, validação e difusão dos dados obtidos nas medições das propriedades ópticas, físicas e químicas das partículas, parâmetros críticos para a quantificação dos processos chave e no impacto dos aerossóis no clima e qualidade do ar (Laj *et al.*, 2009).



Figura 2.5 – Localização das 20 estações que constituem a rede *EUSAAR* (fonte: Laj *et al.*, 2009).

O *EUSAAR* tem contribuído para uma melhoria na comparação das medições para os utilizadores de dados e na adopção de melhores práticas em procedimentos de monitorização do aerossol. É neste âmbito que surgiu um novo protocolo em que se tentou integrar os avanços e minimização de interferências apontadas a métodos usados anteriormente. O protocolo teste, apresenta a seguinte configuração em termos de aquecimento e respectivas atmosferas, representados pela Figura 2.6.

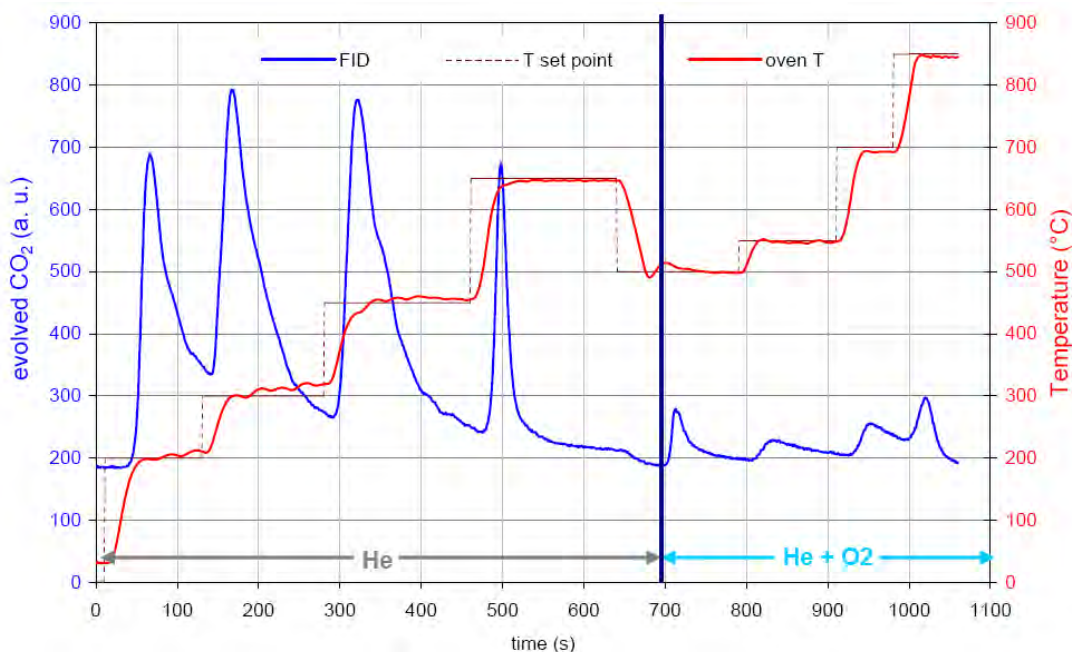


Figura 2.6 - Representação do programa de temperaturas baseado no projecto *EUSAAR* (fonte: Cavalli *et al.*, 2008).

No âmbito deste projecto Europeu, segundo Cavalli *et al* (2009) foi realizado um estudo abrangente de forma a identificar as causas que levam a diferenças nas medições de CE através da utilização de diferentes protocolos de evolução térmica. A abordagem utilizada para melhorar a precisão na separação entre CO e CE foi essencialmente baseada em quatro objectivos. Em primeiro lugar, as correcções da pirólise assentam em suposições falsas, ou seja, considera-se que durante a análise o carbono pirolítico é totalmente volatilizado antes de se iniciar a volatilização do CE, assim tem-se reduzida a pirólise a um mínimo, favorecendo a volatilização do CO. Em segundo lugar, é minimizada a influência potencial negativa na determinação do CE devido à volatilização precoce das espécies de carbono absorvedoras de luz a elevadas temperaturas, na atmosfera não oxidante (He). Em terceiro lugar, também é minimizada a influência potencial positiva na determinação do CE, resultante da volatilização incompleta do CO durante a primeira fase, na atmosfera não oxidante (He), evoluindo posteriormente na atmosfera oxidante (He/O₂), potencialmente após o ponto de divisão. Finalmente, ocorre uma minimização na incerteza devido à posição do ponto de divisão do CO/CE sobre o perfil de resposta do FID (ou NDIR), através da introdução de várias etapas de desabsorção na atmosfera oxidante (Cavalli *et al.*, 2009). No seguimento do projecto *EUSAAR* foi desenvolvido o protocolo termo-óptico *EUSAAR 2* (Tabela 2.3), resultante do estudo referido anteriormente, o qual cumpre os requisitos adoptados num método de referência, tais



como, uma determinação robusta e especiação eficaz do CT, bem como uma maior precisão na determinação do CE e CO (Cavalli *et al.*, 2009).

Tabela 2.3 – Programa de temperatura referente ao protocolo *EUSAAR 2* (adaptado de Cavalli *et al.*, 2009).

Gás	Passos	<i>EUSAAR 2</i>	
		tempo (min)	Temperatura (°C)
He	1	2	200
	2	2,5	300
	3	3	450
	4	3	650
He+O ₂	5	2	500
	6	2	550
	7	1,17	700
	8	1,33	850

2.3.4.2 Pressupostos e limitações do método de análise termo-óptico

A principal limitação do método termo-óptico prende-se com a aptidão deste em corrigir o fenómeno da pirólise. A possível alteração da estrutura do CE durante o aquecimento bem como a presença de compostos orgânicos corados e carbonatos poderão interferir na quantificação do CP (Afonso *et al.*, 2004). Ocorre no entanto, uma difícil quantificação da presença de material mineral corado, o qual pode sofrer alterações na sua estrutura e respectivas propriedades ópticas durante o aquecimento. Este problema afecta principalmente a fracção grosseira do aerossol (PM_{2,5-10}), visto ser nesta gama de dimensões que ocorre predominantemente. Por exemplo, é frequente observar-se em amostras da fracção grosseira colhidas por impacção e analisadas pelo método termo-óptico, um resíduo corado de cor acastanhada mais ou menos intensa no filtro de quartzo (aliquota). Este fenómeno de um modo geral não é perceptível em filtros de amostras correspondentes à fracção fina. A presença de compostos orgânicos corados poderá interferir na quantificação do CE na medida em que a sua volatilização traduz-se num aumento da intensidade do laser. Durante a primeira fase de aquecimento (100% He ou 100% N₂), a diminuição da transmitância da amostra, devido à pirólise de parte do CO, é reduzida devido à volatilização destes compostos, conduzindo assim a uma quantificação por defeito do carbono orgânico pirolisado (Castro, 1997).



Neste método assume-se que o CO pirolisado que leva ao enegrecimento do filtro é precisamente igual ao carbono consumido que leva a um branqueamento do mesmo, permitindo assim estimar a quantidade de CO anteriormente pirolisada (Afonso *et al.*, 2004). No método termo-óptico assume-se também que o coeficiente de absorção do carbono (factor utilizado para converter a diminuição do feixe de luz devido à absorção por parte do conteúdo em CN dos aerossóis contidos no filtro), não se altera com o aquecimento durante a análise. No entanto, estudos realizados permitiram verificar que este coeficiente varia significativamente consoante a amostra (Afonso *et al.*, 2004; Japar *et al.*, 1986; Liousse *et al.*, 1993; Nelson, 1989).



3 Procedimento Experimental

Amostras utilizadas no presente estudo

No estudo da quantificação do aerossol carbonoso, recorreu-se a uma ampla gama de amostras, provenientes de locais distintos. A maioria das amostras analisadas, quer no método de quantificação dos carbonatos como na inter-comparação de métodos termo-ópticos (*DAO/EUSAAR**) foram recolhidas em duas estações urbanas de fundo, uma situada na cidade do Porto e outra na cidade de Coimbra, no âmbito de um projecto de investigação financiado pela FCT (Projecto POCI/AMB/60267/2004). A estação localizada na cidade do Porto situa-se na zona de Ermesinde (041°12'22''N, 008°33'06''W, altitude de 140 m), com o código 1023 e pertence à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte, encontrando-se inserida numa aglomeração na zona do Porto Litoral. A estação da cidade de Coimbra, pertence ao Instituto Geofísico de Coimbra, situada na Avenida Dr. Dias da Silva (40°12'80''N, 8°24'39''W, altitude de 147 m), com o código 2016 e encontra-se inserida numa aglomeração.

As amostras foram colhidas nas duas estações referidas, durante os períodos de Julho-Setembro de 2006, Campanha de Verão e Janeiro-Fevereiro de 2007, Campanha de Inverno. Para o efeito foi usado um amostrador de alto caudal, Hi-Vol, com cabeça de entrada PM₁₀ ao qual se adicionou um prato de impacção com diâmetro de corte 2,5 µm, para colheita da fracção grosseira. A amostragem teve em média uma duração de 23,70 horas, sendo os filtros submetidos a um caudal de 1,13m³·min⁻¹, correspondente a 1607 m³ de ar amostrado.

As partículas colhidas foram separadas em dois tamanhos, fracção grosseira, em que o diâmetro aerodinâmico varia entre 2,5 e 10 µm, e fracção fina, com um diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm. Quer a fracção grosseira quer a fracção fina foram colhidas em filtros de fibra de quartzo previamente calcinados a 500°C, de acordo com a técnica descrita por Carvalho (2003). Após colheita os filtros carregados de partículas eram guardados e transportados numa mala térmica para o laboratório, onde seguiam para acondicionamento numa sala preparada para o efeito até à realização da pesagem dos mesmos. Após a pesagem procedia-se ao seccionamento de cada filtro de acordo com as análises que se pretendiam realizar. As diferentes fracções de cada filtro foram guardadas em embalagens individuais e preservadas no frio (-18 °C).



Para a realização do estudo de inter-comparação de métodos termo-ópticos recorreu-se apenas às amostras da fracção fina, $PM_{2,5}$. Não se procedeu a análogo exercício para as amostras da fracção grosseira devido a restrições por falta de material disponível para o efeito. Por outro lado este tipo de amostras, fruto da técnica de colheita por impacto inercial, apresenta problemas acrescidos na quantificação de CO e CE, resultantes da não homogeneização de distribuição do material particulado no filtro, o que dificulta a monitorização óptica durante o tratamento térmico. Contudo, pontualmente foi testada uma ou outra amostra de $PM_{2,5-10}$.

Para a maioria destas amostras, apenas se procedeu à análise dos compostos de carbono, segundo o método *EUSAAR**, uma vez que anteriormente já se havia realizado a quantificação de CO e CE pelo método *DAO*. Após a presente análise pelo método *EUSAAR**, os resultados obtidos foram comparados com os resultados adquiridos anteriormente pelo método *DAO*. Dada a existência de algumas amostras com material em quantidade foram efectuadas análises por ambos os métodos termo-ópticos, *DAO* e *EUSAAR**, permitindo a sua inter-comparação de forma mais detalhada e com respectiva análise de erros.

Na inter-comparação de métodos, para além das amostras referidas, foram também analisadas amostras provenientes da queima de pinho (*Pinus pinaster*) realizada num sistema de combustão doméstica, no âmbito do projecto “A contribuição da combustão de biomassa para a emissão de poluentes atmosféricos (BIOEMI)” a decorrer no departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Estas amostras foram colhidas igualmente em filtros de fibra de quartzo calcinados a 500°C, mas desta vez com um amostrador de baixo caudal, Tecora, com cabeça de entrada $PM_{2,5}$ europeia. Estas amostras tinham a particularidade de apresentarem uma elevada massa de partículas, com coloração negra bastante carregada.

Para além das amostras colhidas nas Estações de Qualidade do Ar do Porto e Coimbra, no estudo da quantificação de carbonatos também se analisaram três amostras da fracção grosseira provenientes de um túnel rodoviário, localizado na cidade de Lisboa, o denominado túnel do Marquês.

O uso de filtros de quartzo prendeu-se com o facto de serem aqueles que permitem a aplicação da análise de carbono por métodos termo-ópticos visto conterem apenas quantidades vestigiais de carbono e poderem sofrer tratamento prévio por aquecimento a altas temperaturas, para minimização desta contaminação.



3.1 Sistema de análise termo-óptico

3.1.1 Descrição do sistema de análise termo-óptico da UA

Na Universidade de Aveiro, no Departamento de Ambiente e Ordenamento foi desenvolvido por Pio *et al.* (1994), um sistema termo-óptico de análise de carbono (Figura 3.1), baseado na transmitância da luz através do filtro amostra. Este sistema possui a capacidade de controlo do gás na zona de volatilização do material carbonoso particulado. De acordo com o programa de aquecimento aplicado na análise dos filtros, este sistema permite uma diferenciação do carbono particulado em várias fracções.



Figura 3.1 – Analisador termo-óptico construído no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Relativamente à constituição deste sistema de análise, representado na Figura 3.2, este é composto por um tubo de quartzo (B) com duas zonas de aquecimento (B1 e B2), provido de termopares (E1 e E2) que permitem o controlo da temperatura, uma fonte de laser hélio-neon de 632,8nm (C) e respectivo detector (C1) conectado a um transdutor (C3). O sistema inclui ainda um analisador de CO_2 , NDIR (D), o qual permite quantificar o carbono volatilizado durante o aquecimento na forma de CO_2 , um controlador de temperatura (E) onde se inserem os diferentes programas de temperatura e um computador (H) que efectua a aquisição de dados em contínuo durante cada análise (temperatura, concentração de CO_2 , transmitância, etc).

Este sistema apresenta em associação com o laser, um pulsador (*chopper*) (C2), que tem como função suprimir possíveis interferências causadas por outras fontes luminosas. De



modo, a haver um controlo e medição do caudal de gases (N_2 e O_2) que são introduzidos no forno, este sistema é provido ainda de um rotâmetro (G) e um medidor de caudal mássico (F).

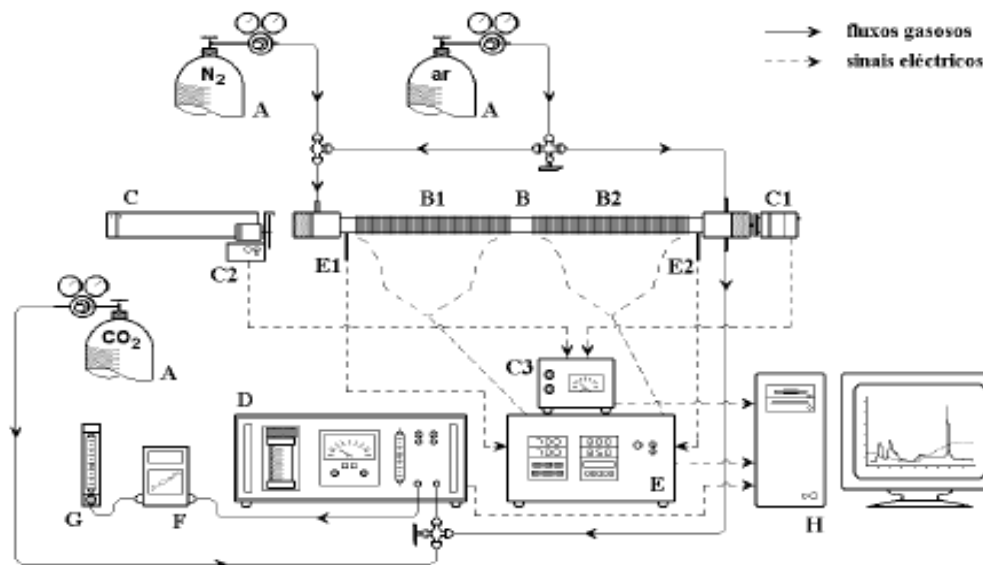


Figura 3.2 – Esquema representativo do sistema de análise termo-óptica (fonte: Cerqueira *et al.*, 2004).

Legenda da Figura:

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| A – Garrafa de gás; | C3 – Transdutor; |
| B – Forno de quartzo; | D – Analisador de CO_2 ; |
| B1 – Zona 1 de aquecimento; | E – Controlador de temperatura; |
| B2 – Zona 2 de aquecimento; | E1 e E2 – Termopares; |
| C – Laser; | F – Medidor de caudal mássico; |
| C1 – Detector; | G – Rotâmetro; |
| C2 – Pulsador (<i>Chopper</i>); | H – Computador. |

Na análise termo-óptica do material carbonoso particulado, distinguem-se duas fases. Em primeiro lugar, introduz-se uma porção do filtro contendo a amostra a analisar, no interior do tubo de quartzo e varre-se o sistema com o gás de arraste para remoção de qualquer vestígio de CO_2 . Numa primeira fase, na presença de uma atmosfera contendo apenas azoto (N_2), ocorre o aquecimento controlado da amostra, devido ao programa de temperaturas predefinido a que se encontra sujeito o forno 1, ocorrendo a volatilização propositada dos compostos orgânicos de carbono. Este componente do material carbonoso é volatilizado diferenciadamente em várias fracções. Nesta fase, juntamente com a volatilização do carbono orgânico, ocorre também a pirólise de parte do mesmo, levando a um enegrecimento do filtro, processo controlado pela monitorização da



intensidade da luz do laser transmitida através do filtro durante a análise. O fenómeno de pirólise verifica-se quando ocorre uma diminuição no sinal do laser, ou seja, o carbono pirolisado absorve a radiação emitida pelo laser.

Na segunda fase, é introduzido um fluxo de ar, pelo accionamento de uma válvula, o qual se junta ao fluxo de azoto (N_2) já existente, tornando assim a atmosfera do forno B1 oxidante. Esta atmosfera oxidante, juntamente com o aumento da temperatura, leva a uma oxidação e volatilização do carbono elementar.

Quando se introduz oxigénio, o valor da transmitância do laser atinge o respectivo valor inicial, permitindo assim, a separação entre o carbono elementar e o carbono formado pela pirólise dos compostos orgânicos volatilizados na primeira fase. Deste modo, o carbono pirolisado (CP), é medido aquando da mudança para a atmosfera oxidada, até à transmitância atingir o seu valor inicial. O carbono total medido após a adição de O_2 e a partir do momento em que a transmitância atinge o valor inicial, é quantificado como carbono elementar. O forno B2 encontra-se sujeito a uma atmosfera contendo uma mistura de ar e N_2 e a uma temperatura constante de $650^\circ C$. Esta secção destina-se a garantir a oxidação total do carbono volatilizado no forno B1, assegurando a conversão total a dióxido de carbono, através de um catalisador, óxido cúprico (CuO), que reveste as paredes da mesma.

Na Figura 3.3, encontra-se a representação detalhada relativa ao interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-óptico. Podem-se visualizar as duas zonas de aquecimento (A1 e A2), em que na primeira zona se encontra um pequeno tubo de quartzo de menor secção (i), porta amostra, no interior do qual se encontra a fracção do filtro (h) que contém as partículas a analisar. O feixe de laser dirige-se longitudinalmente aos dois fornos, atravessa a extremidade de vidro do primeiro forno, seguindo linearmente com o eixo do forno até incidir na fracção do filtro que contém a amostra (h). Por sua vez, a vareta de quartzo do segundo forno, transfere a radiação transmitida para o detector.

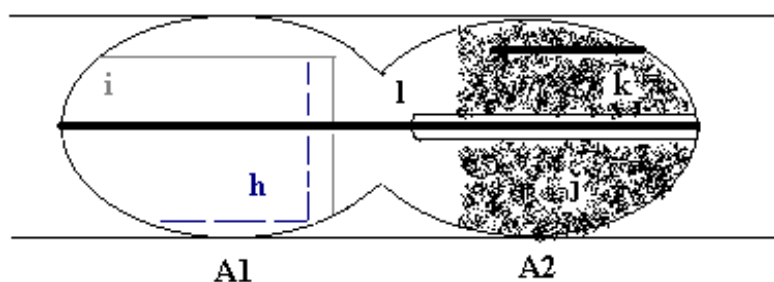


Figura 3.3 – Representação do interior do forno de quartzo utilizado no sistema termo-óptico (fonte: Afonso *et al.*, 2004).

Legenda da figura:

- A1 – Zona 1 de aquecimento (onde se coloca a amostra a analisar);
- A2 – Zona 2 de aquecimento (revestida com óxido cúprico);
- h – Filtro de fibra de quartzo contendo as partículas a analisar;
- i – Tubo de quartzo utilizado para colocar o filtro;
- j – Enchimento de óxido cúprico;
- k – Tubo perfurado que permite fornecer O₂ à zona 2 de aquecimento;
- l – Vareta de quartzo.

Neste trabalho, os filtros contendo as amostras a analisar encontravam-se armazenados numa câmara frigorífica, devidamente acondicionados, de modo a não sofrerem possíveis contaminações. Para análise das amostras, é cortada uma pequena fracção de filtro com a ajuda de vazadores, instrumentos que permitem o corte das amostras, em fracções circulares com um diâmetro de 9 mm no caso dos filtros que contém PM_{2,5}, e em fracções quadradas de 9 mm no caso dos filtros que contém PM_{2,5-10}. O corte das amostras com estes tamanhos permite facilitar a sua colocação no porta amostra (tubo de quartzo utilizado para colocar o filtro) que por sua vez será introduzido no forno de quartzo.

Para a realização do estudo de inter-comparação de métodos DAO e EUSAAR* foi usado o sistema termo-óptico A, o qual inclui um analisador de CO₂/H₂O LICOR modelo Li-7000. Quer o analisador de CO₂ quer o sistema termo-óptico foram sujeitos a calibrações regulares de modo a garantir a fiabilidade das medições realizadas.

Calibração do analisador de CO₂

O analisador de CO₂ foi calibrado diariamente usando para o efeito, garrafas de gás comprimido com concentração conhecida de CO₂, as quais se faziam acompanhar de um certificado de concentração.



Diariamente procedia-se à calibração do equipamento que envolvia o acerto do zero, com gás sem CO_2 (azoto ou Ar K), e a calibração do span (ganho), com gás de uma garrafa de concentração 337 ± 5 ppm, assumindo-se o valor de 337 ± 5 ppm para 3,37 volt. No início do trabalho experimental para além da calibração do analisador com a garrafa de CO_2 de concentração de 337 ppm também se utilizaram as garrafas de CO_2 com concentrações de 800, 80 e 45 ppm, com o objectivo de verificar a linearidade da resposta do analisador e sinais de saída do equipamento enviados para o sistema de aquisição de dados (Anexo II).

Calibração do sistema com padrões de hidrogenoftalato

O objectivo de se proceder à calibração do sistema utilizando este tipo de padrões, é averiguar a possível existência de fugas, bem como verificar se os componentes volatilizados estão a ser correctamente convertidos a dióxido de carbono (Anexo II). A partir de soluções padrão, de concentração conhecida de hidrogenoftalato de potássio, foram preparados uma série de pequenos filtros de quartzo (9 mm de diâmetro) com 20 microlitros de solução padrão. Os filtros eram colocados individualmente num pequeno suporte dentro do exsiccador para secagem e analisados de modo análogo a uma amostra. Para a calibração diária do sistema, utilizaram-se padrões de hidrogenoftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) de três concentrações diferentes, sendo preparados filtros com 18,82 ; 47,96 e 95,94 μg de carbono respectivamente.

Para a quantificação de carbono nas amostras utilizou-se a calibração directa do analisador de CO_2 visto se ter confirmado a não existência de fugas no sistema confirmada pelo uso dos padrões de hidrogenoftalato. Em relação a estes padrões as diferenças entre o valor teórico (massa de carbono colocada no filtro) e o valor fornecido pelo sistema de análise, foi inferior a $\pm 3\%$.

3.1.2 Evolução térmica dos protocolos DAO e EUSAAR*

O principal objectivo deste trabalho consistiu num estudo de inter-comparação de dois métodos termo-ópticos de quantificação do aerossol carbonoso. Um dos métodos, é o método DAO, desenvolvido pelo Departamento de Ambiente e Ordenamento, da Universidade de Aveiro, enquanto o outro, trata-se de um método baseado no protocolo proposto pelo EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research).



Em termos ópticos, ambos os métodos utilizam a transmitância do feixe de luz emitido pelo laser na correcção do fenómeno de pirólise, tal como o método *NIOSH*. No entanto, estes métodos diferem no tratamento térmico, utilizando diferentes programas de temperatura para a quantificação do material carbonoso. Na Tabela 3.1, encontram-se os passos de programação de temperatura associados a cada um dos métodos, os quais se encontram materializados na Figura 3.4.

A adaptação do protocolo de temperatura do método *EUSAAR* original ao conjunto de fornos existente resultou num termograma semelhante ao original, embora com algumas diferenças nos tempos necessários para atingir a temperatura de cada patamar, traduzindo-se por conseguinte num aumento do tempo de análise. O tempo de análise do método original é de 18,3 minutos, enquanto a adaptação ao sistema existente no departamento, aqui designado por *EUSAAR** resultou num tempo global de 21,5 minutos. Por sua vez o protocolo *DAO* apresenta um tempo de aproximadamente 20 minutos.

Tabela 3.1 - Programas de temperatura do protocolo baseado no protocolo *EUSAAR* (*EUSAAR**) e do protocolo *DAO*.

Gás	<i>EUSAAR*</i> (alterado)		<i>DAO</i>	
	tempo (min)	Temperatura (°C)	tempo (min)	Temperatura (°C)
100% N ₂	0	70	0	0
	1	125	0	100
	1,5	130	3	100
	0	240	0,66	600
	2,67	290	4,33	600
	0,83	420	3,33	250
	2	455	0,66	450
	0	650		
	3	650		
	0	480		
96% N ₂ + 4% O ₂	4	500	0	450
	0	500	4	750
	0,5	545	0	850
	1,67	550	4	850
	0	700		
	1,83	700		
	0	850		
	2,5	850		

Nestes dois protocolos de temperatura, o aquecimento é feito através de passos contínuos obtendo-se um termograma de diferentes picos de carbono, volatilizando em



primeiro lugar os compostos carbonáceos mais voláteis e de seguida os que apresentam menor volatilidade. O protocolo alterado, *EUSAAR**, apresenta quatro fracções de CO de volatilidades decrescentes (CO_1 ; CO_2 ; CO_3 ; CO_4), enquanto o protocolo *DAO* apresenta apenas duas fracções de CO (CO_1 ; CO_2). Pela análise da Figura 3.4 observa-se que o método *EUSAAR** aparentemente permite uma melhor separação entre o CO e CE, relativamente ao *DAO*, devido ao aquecimento da segunda fase do termograma ser feito por vários patamares.

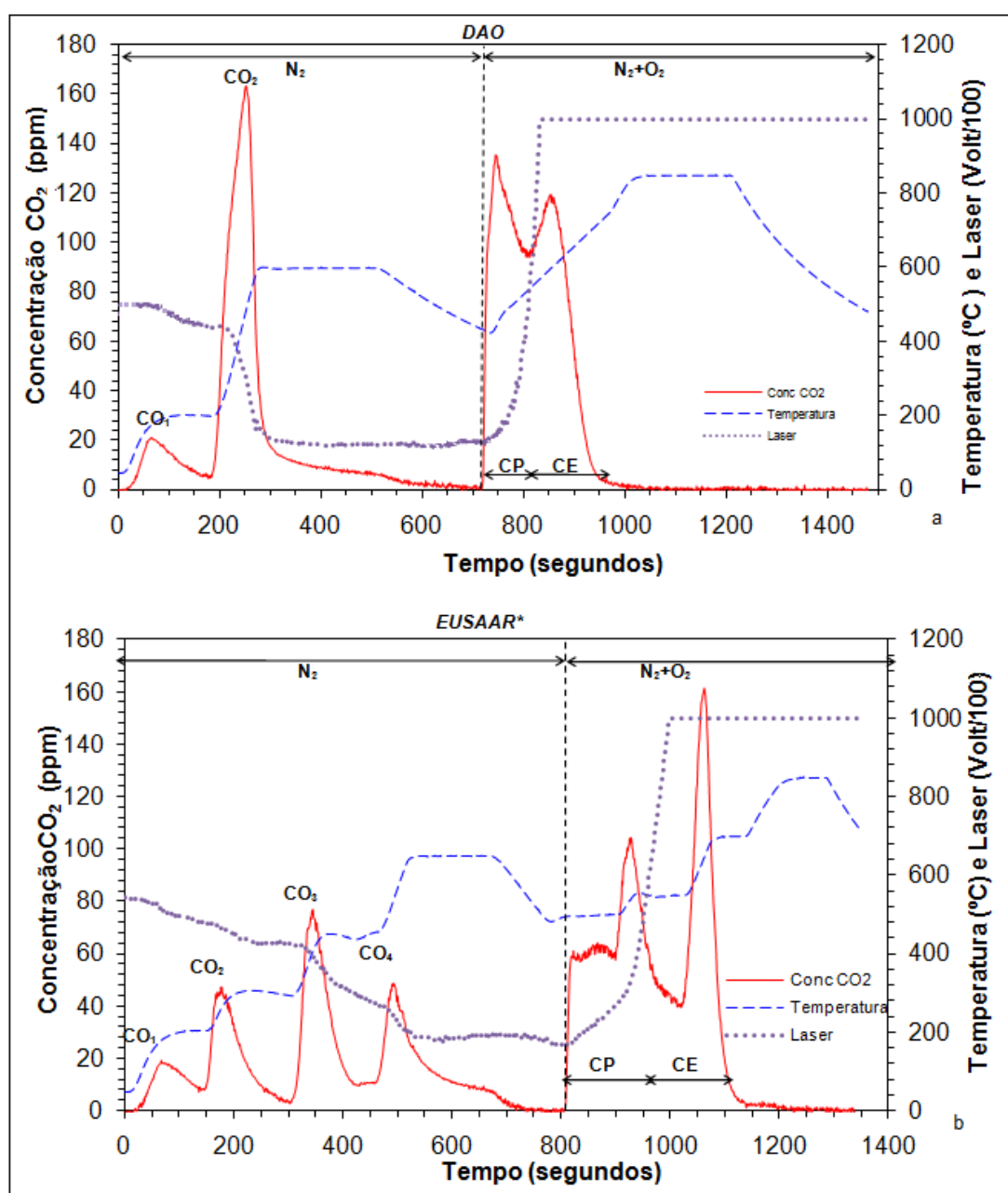


Figura 3.4 – Termogramas representativos dos protocolos de temperatura, *DAO* (a) e *EUSAAR** (b) utilizados neste estudo.



Cálculo da concentração de carbono na atmosfera

Tendo em conta os resultados referentes à massa de carbono dos componentes carbonáceos obtida pelo analisador, efectuou-se o cálculo da concentração de carbono na atmosfera ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), nas amostras de fracção fina ($\text{PM}_{2.5}$), provenientes das cidades do Porto e Coimbra (campanha de Inverno e Verão). Para o cálculo da concentração, é necessário proceder ao cálculo prévio da massa de carbono existente no filtro total amostrado, através da Equação 3.1.

$$m_{cf}(\mu\text{g}) = \frac{m_{anal}A_a}{n_c \cdot A_c} \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

m_{cf} – massa de carbono no filtro total amostrado (μg);

m_{anal} – massa analisada (μg);

A_a – área amostrada (cm^2);

n_c – número de círculos analisados;

A_c – área do círculo analisada (cm^2);

Após se obter a massa de carbono para o filtro total, efectuou-se a sua correcção com a média da massa dos brancos (Equação 3.2).

$$m_{cf}^*(\mu\text{g}) = m_{cf} - \overline{m_b} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

m_{cf}^* – massa de carbono no filtro total amostrado corrigida com a massa média dos brancos (μg);

$\overline{m_b}$ - massa média das amostras de brancos analisados (μg);

Para além do cálculo da massa de carbono para o filtro total, também foi necessário o cálculo do volume de ar filtrado, pela Equação 3.3.

$$V_{ar}(m^3) = Q_{ar} \cdot t \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde:

V_{ar} – Volume de ar amostrado (m^3);

Q_{ar} – caudal de ar filtrado ($\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$);

t – tempo de amostragem (min);



Por fim, após o cálculo da massa de carbono para o filtro total com a correcção dos brancos e o cálculo do volume de ar filtrado, procedeu-se ao cálculo da concentração de carbono na atmosfera, a partir da Equação 3.4.

$$[C]_{atm.} (\mu g \cdot m^{-3}) = \frac{m_{cf}^*}{V_{ar}} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

$[C]_{atm}$ - Concentração de carbono na atmosfera ($\mu g \cdot m^{-3}$);

A quantificação de carbono por cada fracção de filtro analisado pelo sistema termo-óptico é calculado por integração numérica usando para o efeito uma folha de cálculo em Excel preparada para o efeito. No anexo II apresenta-se um modelo das folhas usadas nos métodos de análise, assim como as expressões subjacentes ao cálculo dos teores de carbono associado a cada uma das fracções de carbono identificados nos termogramas da Figura 3.4.

3.1.3 Efeito da acidificação na quantificação de CO e CE

Com o objectivo de estudar o efeito da acidificação prévia de amostras de aerossóis na quantificação de carbono, usaram-se duas amostras urbanas com diferentes concentrações de partículas, correspondendo ambas à fracção fina ($PM_{2.5}$). Ao todo prepararam-se 40 fracções circulares de 9 mm, 20 de cada amostra, nas quais 10 sofreram tratamento ácido enquanto as outras 10 não sofreram qualquer tratamento ácido. As amostras que sofreram tratamento ácido foram colocadas durante 4 horas numa atmosfera ácida produzida a partir de vapores de ácido clorídrico (solução de HCl concentração 6 molar), de modo a ocorrer uma eliminação dos carbonatos, sendo transferidas após este tempo para um excicador contendo hidróxido de sódio (NaOH) durante 4 dias, para neutralização do excesso de ácido. Este segundo passo tem como objectivo a protecção do analisador de CO_2 dos vapores de HCL que são altamente corrosivos. Em cada uma das amostras, tanto as 10 fracções acidificadas, como as 10 fracções não acidificadas, foram analisadas 5 réplicas pelo método *EUSAAR** e 5 pelo método *DAO*, permitindo também uma comparação entre métodos.

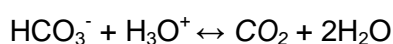
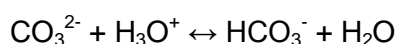
De igual modo, amostras provenientes da queima de pinho (queima doméstica), foram sujeitas a tratamento com ácido e procedeu-se à sua análise comparativa com e sem tratamento ácido pelo método *DAO* de forma a verificar qual a necessidade de acidificação das amostras com este tipo de proveniência. Neste caso usou-se apenas um par de filtros para o efeito.



3.2 Determinação de Carbonatos

No presente trabalho, um dos propósitos também pretendido na contribuição da caracterização do aerossol carbonoso, consistiu na quantificação dos carbonatos nas amostras de aerossol e seu peso para o aerossol carbonoso. Procedeu-se a um método de quantificação do teor de carbonatos em aerossóis atmosféricos, recorrendo-se às amostras realizadas nas duas campanhas (Inverno e Verão) nas duas cidades, Porto e Coimbra. A maioria das amostras analisadas pertencia à fracção grosseira, uma vez que nesta fracção a probabilidade da existência de uma quantidade de massa de carbonatos significativa é maior relativamente à fracção fina. No entanto, neste estudo também se recorreu a um pequeno número de amostras pertencentes à fracção fina.

O método de quantificação de carbonatos aplicado, consiste basicamente na ocorrência de uma reacção num meio acidificado, com ácido fosfórico (H_3PO_4) a 20%, de forma a deslocar o equilíbrio gás/líquido (CO_2 /água) no sentido da libertação de CO_2 dos carbonatos, existente nos filtros contendo uma pequena fracção da amostra, sendo este quantificado posteriormente por um analisador de CO_2 . A principal razão pelo qual se optou pela utilização do ácido fosfórico prende-se com o facto de este ser pouco volátil, e apresentar consequentemente menor riscos de deterioração dos restantes elementos do sistema de análise a jusante da célula de reacção. A adição de ácido provoca as seguintes reacções:



A relação entre o pH e a quantidade de ácido presente é mostrado através da Figura 3.5, na qual se podem visualizar as curvas de distribuição do ácido carbónico e do ião bicarbonato em função do pH.

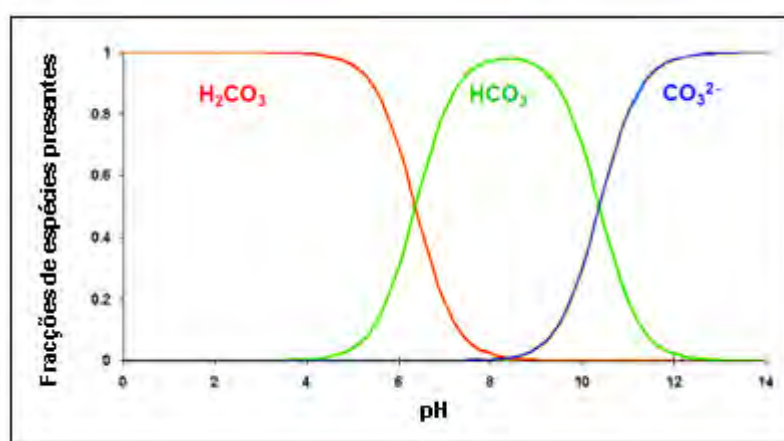


Figura 3.5 – Curvas de distribuição do ácido carbónico e do ião bicarbonato em função do pH (adaptado de Mombourquette, 2007).

O equipamento utilizado neste método encontra-se ilustrado na Figura 3.6. O sistema inclui basicamente quatro elementos: célula de reacção, analisador de CO_2 , medidor de caudal mássico e computador para aquisição de dados. O sistema propriamente dito de quantificação de carbonatos, encontra-se representado na Figura 3.6 (b) e (c) com maior pormenor. Este mecanismo foi desenvolvido no departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (DAO), sendo composto essencialmente por um pequeno borbulhador contendo um pequeno volume de ácido fosfórico, ao qual se encontram ligados dois tubos, um que permite a entrada de gases no sistema e o outro para a saída de ar. A montante existe ainda um filtro de teflon, que serve para remoção de gotículas, evitando que estas entrem no analisador de CO_2 , podendo levar à sua danificação.

Experimentalmente, em primeiro lugar, é colocado no porta amostra (8) o filtro (um par) contendo uma porção da amostra a analisar. Purga-se o sistema com o gás (N_2), até se observar que não existem vestígios de CO_2 (verificação no analisador), fechando-se a linha de N_2 para o borbulhador. Posteriormente abre-se o porta amostra de modo a deixar cair o filtro na solução, entrando este em contacto com o ácido durante aproximadamente 3 minutos. Por último abre-se de novo a linha de N_2 de modo a arrastar o CO_2 libertado pela reacção dos carbonatos com o H_3PO_4 . O caudal de azoto de gás de arraste utilizado para o actual sistema foi sensivelmente de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. O caudal a utilizar está condicionado por dois factores: por um lado a influência que tem no desenho do pico de CO_2 libertado pela reacção do material em meio ácido e por outro lado, minimizar a



libertação de gotículas da solução que podem atingir o filtro com amostra durante a fase de purga.

Como sugestão de melhoria deste método, poderá ser introduzido um terceiro tubo, que permita purgar o sistema sem entrar em contacto com o ácido, evitando assim o borbulhamento que conseqüentemente pode levar a que possíveis gotículas de ácido atinjam o filtro.

O analisador de dióxido de carbono foi diariamente calibrado, com duas garrafas de CO_2 , de 80 e 337 ppm de CO_2 em ar, utilizando-se para definir o zero do aparelho a corrente de gases (Anexo I). O sistema de análise também foi calibrado diariamente recorrendo a soluções de carbonato de concentração conhecida. A partir destas soluções preparam-se filtros com quantidades conhecidas em carbonato, que permitiram relacionar o valor teórico com o valor fornecido pelo sistema de análise (Anexo I). De forma a testar a reprodutibilidade do aparelho, na calibração com estes padrões foram feitas réplicas, analisadas nas mesmas condições experimentais, observando-se erros inferiores a 6%. De igual modo se procedeu à quantificação do teor de carbonatos em filtros brancos (13 filtros) que acusaram em média $0,3 \pm 0,3 \mu\text{g}$.

A quantificação de carbono de cada análise foi efectuada por integração da área debaixo da curva correspondente à concentração de CO_2 lida pelo analisador.

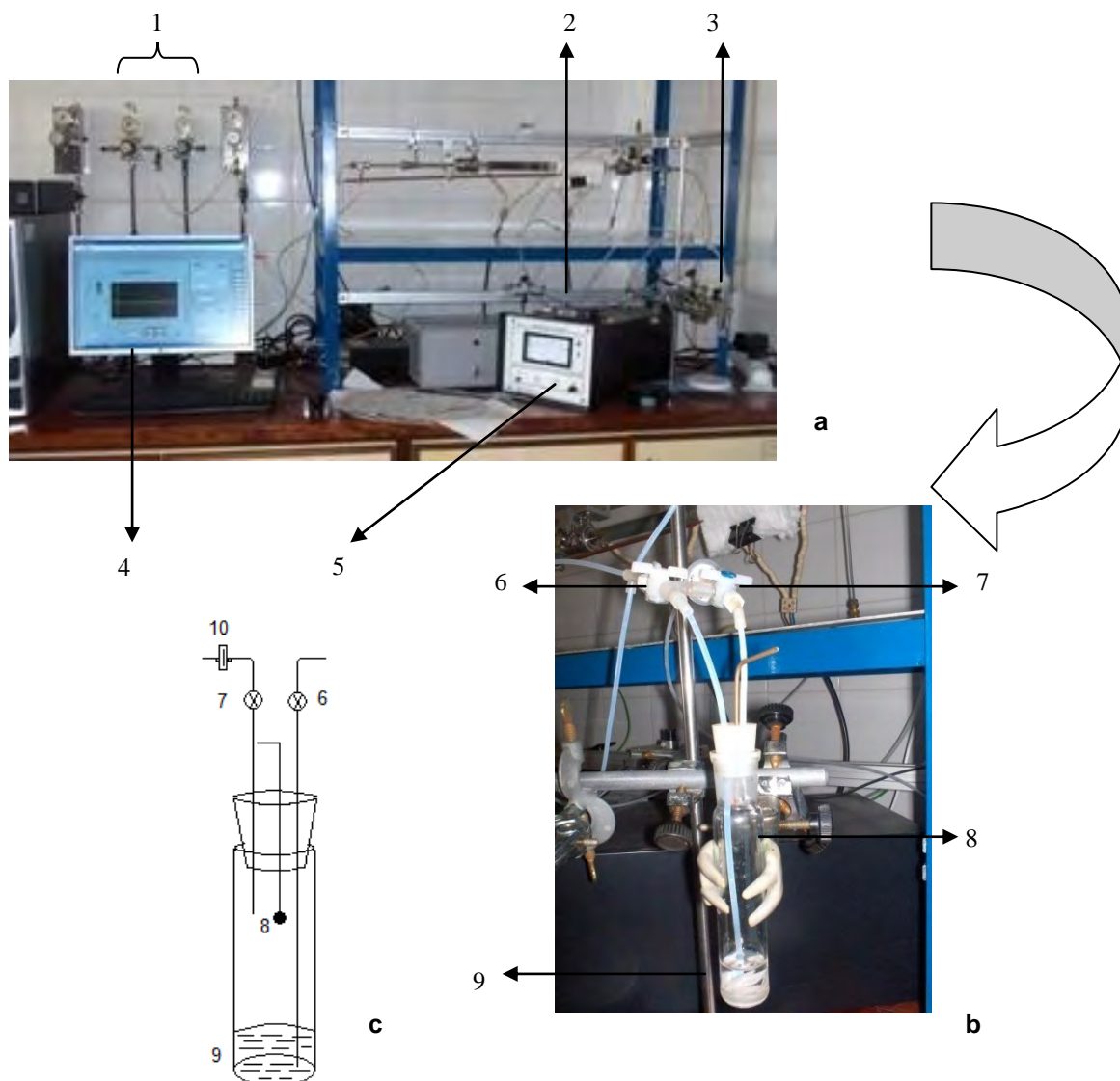


Figura 3.6 (a), (b) e (c) - Equipamento utilizado no método de quantificação de carbonatos.

1-gases (ar K e N₂); 2-medidor de caudal mássico; 3- célula de reacção; 4-computador; 5-analisador CO₂; 6-entrada dos gases; 7-saída de ar; 8-porta amostra; 9-filtro em contacto com o H₃PO₄; 10-filtro de teflon.



Cálculo da concentração de carbonatos na atmosfera

A partir dos resultados adquiridos, relativos à massa de carbonatos volatilizada na forma de CO_2 , efectuou-se o cálculo da respectiva concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) na atmosfera nas amostras correspondentes à fracção grosseira ($\text{PM}_{2,5-10}$), das duas campanhas (Inverno e Verão). Para o cálculo desta determinou-se a massa de carbonatos no filtro total amostrado, a partir da Equação 3.4.

$$m_{CC\ f} (\mu\text{g}) = \left(m_{CC\ a} - \overline{m_b} \right) \cdot \left(\frac{l_{tiras}}{l_{anal}} \right) \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

$m_{CC\ f}$ – massa de carbonatos no filtro total amostrado (μg);

$m_{CC\ a}$ – massa de carbonatos analisada (μg);

$\overline{m_b}$ – massa média das amostras de brancos analisados (μg);

l_{tiras} – comprimento das tiras (m);

l_{anal} – comprimento analisado (m)

Obtendo-se o valor da massa de carbonatos no filtro total amostrado, procedeu-se ao cálculo da concentração de carbonatos na atmosfera através da Equação 3.5.

$$[CC]_{atm} (\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{m_{CC\ f}}{V_{ar}} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

$[CC]_{atm}$ – Concentração de carbonatos na atmosfera ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

V_{ar} – Volume de ar amostrado (m^3).

Na Tabela III–A do Anexo III, encontra-se indicada a massa de carbonatos correspondente às amostras de brancos analisadas e respectiva massa média, a qual serviu para cálculo da massa de carbonatos no filtro total amostrado, como se pode ver na Equação 3.4.



4 Resultados e Discussão

4.1 Análise comparativa entre amostras acidificadas/não acidificadas

Os resultados referentes à análise de duas amostras de proveniência urbana, utilizadas no estudo comparativo entre amostras com e sem tratamento ácido, encontram-se representados nas Figuras 4.1 e 4.2, em termos de valor médio e respectivo desvio padrão para as diferentes fracções de carbono identificadas por cada um dos métodos de análise aplicados, *DAO* e *EUSAAR** respectivamente.

Numa análise geral das figuras, verifica-se que em ambas as amostras, tanto na análise pelo método *DAO* como pelo método *EUSAAR**, não se observam diferenças significativas entre a média das réplicas que sofreram tratamento ácido relativamente à média das réplicas analisadas sem tratamento ácido. No entanto, numa análise pormenorizada de cada um dos componentes de carbono associados a cada método, verifica-se que as amostras ao serem acidificadas tem tendência a provocar pequenas alterações na distribuição dos diferentes componentes de carbono volatilizados. Assim, constata-se que no método *EUSAAR**, as massas de CO_3 e CO_4 tendem a aumentar, havendo uma consequente diminuição da massa de CP. De igual modo na análise pelo método *DAO* ocorre uma certa tendência no aumento da massa de CO_2 , detectando-se por outro lado uma diminuição na massa de CP. Em termos das massas de CE e CT não se observam diferenças significativas para os dois métodos.

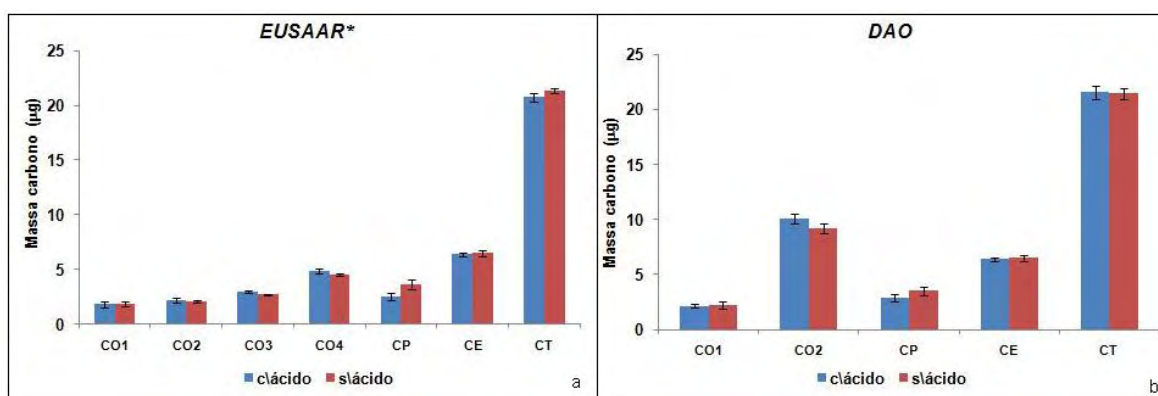


Figura 4.1 – Massa de carbono analisada com e sem tratamento ácido pelo método *EUSAAR** (a) e método *DAO* (b) referente à amostra 1.

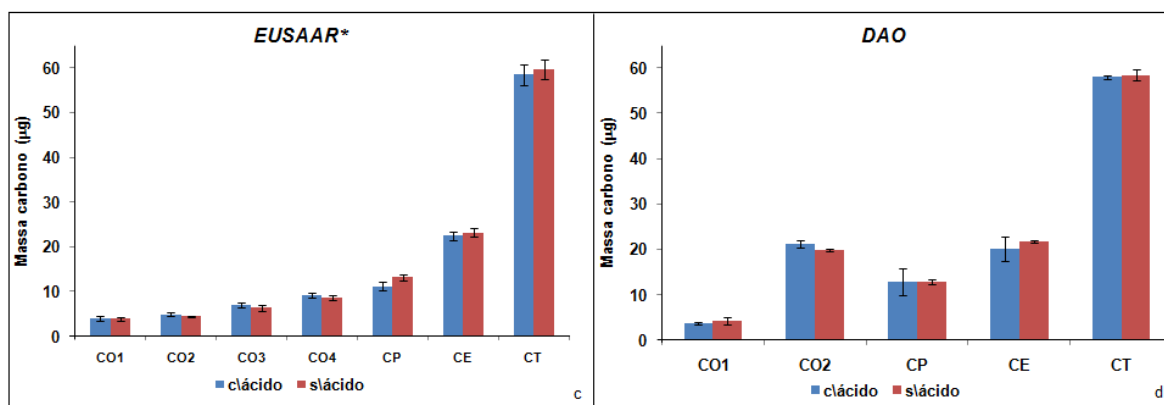


Figura 4.2 - Massa de carbono analisada com e sem tratamento ácido pelo método EUSAAR* (c) e método DAO (d) referente à amostra 2.

De forma a verificar se realmente os resultados das médias de cada um dos componentes de carbono diferem ou não significativamente quando se procede, ou não, a uma prévia acidificação das amostras, recorreu-se à aplicação do teste estatístico t (Miller & Miller, 1993). Os valores de $|t|$ calculados, assim como os respectivos valores teóricos, admitindo um grau de confiança de 95% ($P=0,05$), encontram-se representados na Tabela 4.1.

Na amostra 1, na análise pelo método DAO, apenas se rejeita a hipótese nula, de que a média das amostras com/sem acidificação é semelhante, no caso de CP e CO₂. Neste caso, ao ser rejeitada a hipótese nula, devido ao valor de $|t|_{\text{calculado}}$ ser superior ao valor $t_{\text{teórico}}$, significa que os valores médios nestes componentes são significativamente diferentes. Já no caso da análise da amostra pelo método EUSAAR* observa-se que a hipótese nula é rejeitada para CO₃, CO₄, CP e CT, embora para este último a diferença entre $|t|_{\text{calculado}}$ e $t_{\text{teórico}}$ ser muito pequena. Na amostra 2, apenas para as fracções de CO₂ e CP, no caso dos métodos, DAO e EUSAAR* respectivamente, se rejeitou a hipótese nula, assumindo-se assim que nestes componentes as médias das amostras com/sem acidificação, são significativamente diferentes.

A pequena diferença nos resultados para CT era de esperar, devido a estas amostras pertencerem à fracção fina (PM_{2,5}), em que a quantidade de carbonatos existente normalmente é reduzida. Deste modo podemos concluir que a acidificação das amostras de material particulado para análise de CO e CE por métodos termo-ópticos permite a eliminação da possível interferência de carbonatos caso estes estejam presentes na atmosfera e tende a reduzir a formação de carbono pirolítico durante o processo de aquecimento sem afectar significativamente a quantificação de COT e de CE.



Tabela 4.1– Valores calculados através do teste estatístico t e respectivos valores teóricos, para comparação das médias obtidas nas amostras com/sem acidificação prévia, em cada um dos métodos.

	Amostra 1				Amostra 2			
	DAO		EUSAAR*		DAO		EUSAAR*	
	$ t $ calc.	t teórico	$ t $ calc.	t teórico	$ t $ calc.	t teórico	$ t $ calc.	t teórico
CO ₁	0,60	2,36	0,62	2,31	1,75	2,36	0,40	2,31
CO ₂	3,35	2,36	1,00	2,31	3,52	2,36	2,24	2,31
CO ₃	-	-	3,16	2,31	-	-	1,70	2,31
CO ₄	-	-	4,00	2,31	-	-	1,15	2,31
CP	2,58	2,36	4,22	2,31	0,00	2,36	4,12	2,31
COT	0,46	2,36	1,40	2,31	0,67	2,36	0,56	2,31
CE	0,75	2,36	0,62	2,31	1,05	2,36	1,26	2,31
CT	0,27	2,36	2,50	2,31	0,64	2,36	0,91	2,31

Para além de permitir um estudo comparativo entre a média das amostras sujeitas ou não a um tratamento ácido, para cada um dos métodos de análise, de igual modo foi possível estabelecer uma comparação entre os dois métodos. Na Figura 4.3 encontram-se os resultados obtidos na análise da amostra 1 pelos métodos, *EUSAAR** e *DAO*, com tratamento ácido (a) e sem tratamento ácido (b). Por outro lado na Figura 4.4, encontra-se a mesma informação, mas relativamente à amostra 2. Numa análise geral, verifica-se que os métodos apresentam resultados concordantes entre si, sem grandes discrepâncias.

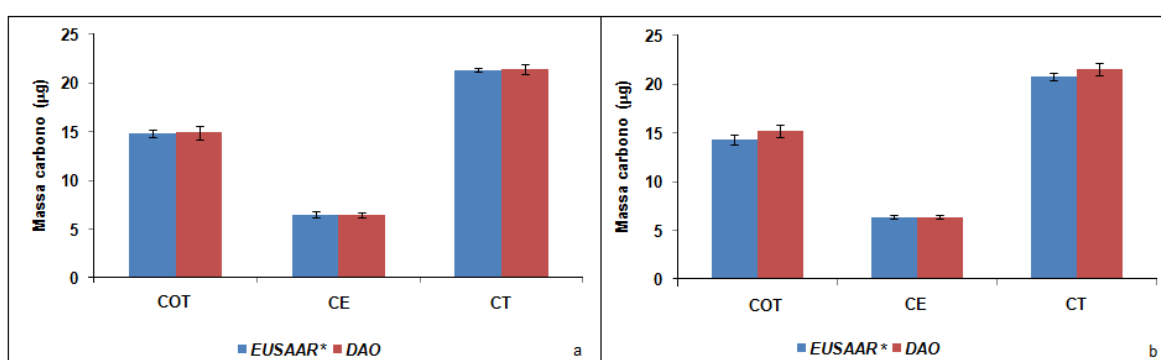


Figura 4.3 - Massa de carbono analisada pelos métodos *EUSAAR** e *DAO* com tratamento ácido (a) e sem tratamento ácido (b) referente à amostra 1.

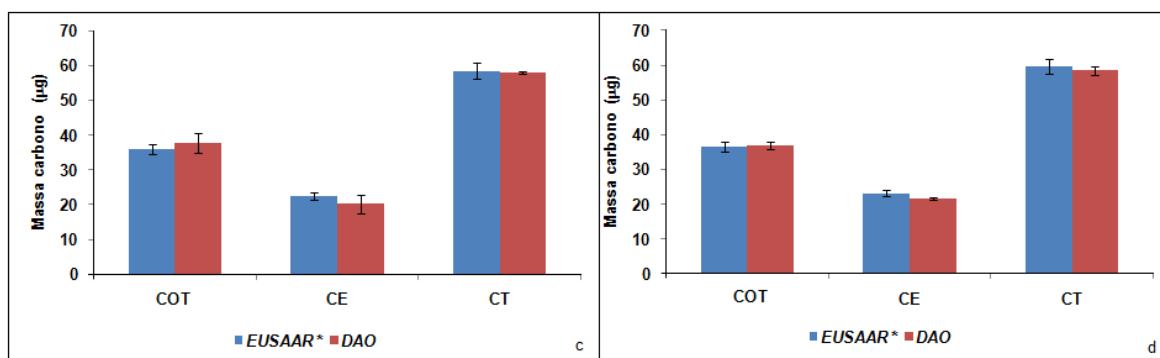


Figura 4.4 - Massa de carbono analisada pelos métodos *EUSAAR** e *DAO* com tratamento ácido (c) e sem tratamento ácido (d) referente à amostra 2.

Neste caso, aplicando o teste estatístico t para os componentes carbonáceos, CO, CP, COT, CE e CT, foi possível verificar se as médias destes componentes diferem ou não significativamente nos dois métodos, tanto no caso das amostras com acidificação prévia, como no caso da não acidificação destas. Os valores de $|t|_{\text{calculado}}$ e de $t_{\text{teórico}}$ encontram-se descritos na Tabela 4.2. A análise da tabela, revela que no geral, os resultados das médias obtidas nos dois métodos, são semelhantes, apesar de no caso da amostra 1, quando acidificada, em termos de CT, os dois métodos apresentarem médias significativamente diferentes. Esta significância contudo não é acentuada, visto que o valor de $|t|_{\text{calculado}}$ (2,48), apesar de ser maior do que o valor $t_{\text{teórico}}$ (2,31), encontram-se relativamente próximos. Este facto pode ser em parte justificado pelo pequeno desvio padrão encontrado para o conjunto de réplicas efectuado pelo método *DAO* para a quantificação de CT, visto o valor médio encontrado para os dois métodos diferirem em menos de 0,04%. Na amostra 2, constata-se que as médias obtidas pelos dois métodos, apenas diferem no caso da não acidificação desta, em termos de CE.

Tabela 4.2 - Valores calculados através do teste estatístico t e respectivos valores teóricos, para comparação entre as médias obtidas pelos dois métodos com e sem acidificação prévia.

	Amostra 1				Amostra 2			
	c/ácido		s/ácido		c/ácido		s/ácido	
	$ t _{\text{calc.}}$	$t_{\text{teórico}}$	$ t _{\text{calc.}}$	$t_{\text{teórico}}$	$ t _{\text{calc.}}$	$t_{\text{teórico}}$	$ t _{\text{calc.}}$	$t_{\text{teórico}}$
CO	1,53	2,31	1,00	2,36	0,00	2,31	0,85	2,36
CP	1,58	2,31	0,65	2,36	1,29	2,31	0,72	2,36
COT	2,29	2,31	0,54	2,36	1,21	2,31	0,23	2,36
CE	0,00	2,31	0,00	2,36	1,72	2,31	3,37	2,36
CT	2,48	2,31	0,83	2,36	0,48	2,31	1,12	2,36



Relativamente aos resultados do estudo da influência da acidificação nas amostras de proveniência da queima doméstica correspondentes à fracção fina, estes encontram-se ilustrados pela Figura 4.5. Assim em (a) encontram-se os resultados da massa de CT, em (b) de CO (b), em (c) de CE e em (d) a razão CO/CE, obtidos na análise pelo método DAO. Numa abordagem geral da figura, em termos de CT (a), verifica-se uma boa correlação entre as massas obtidas na análise das amostras com e sem prévio tratamento ácido. Em termos de correlação nos resultados de CO (b), CE (c) e razão CO/CE (d), estes embora não apresentem uma correlação tão boa, pode afirmar-se no entanto que apresentam concordância entre si, sem grandes discrepâncias. Deste modo se constata que neste tipo de amostras, não se justifica o tratamento ácido, uma vez que estas não apresentam quantidades significativas de carbonatos na sua constituição, por um lado devido a não sofrerem influência da ressuspensão de poeiras, e também pelo facto de pertencerem à fracção fina ($PM_{2,5}$). A acidificação da amostra pode favorecer a formação de oxalatos de cálcio insolúveis entre o ácido oxálico e o cálcio, presentes na amostra, o qual só se decompõe acima dos $650^{\circ}C$ (Gelencsér, 2004).

Apesar de não se verificarem diferenças significativas, ao examinar pormenorizadamente os resultados para cada um dos componentes carbonáceos, constata-se que a acidificação das amostras leva a uma certa tendência na diminuição das massas do CO_1 e CT e no aumento da massa do CO_2 . Em média ocorre uma perda de massa de 16,58% para CO_1 e de 3,73% CT e um ganho de 9,51% para CO_2 relativamente à massa das mesmas sem sofrerem tratamento ácido. A perda de massa mais significativa ocorre na fracção CO_1 , que apesar de em média apresentar uma perda de 16,58%, a variabilidade entre amostras é grande, variando de 7,39% a 31,93%. O facto de no procedimento de eliminação de carbonatos, as amostras se encontrarem expostas durante quatro horas a uma atmosfera ácida e posteriormente quatro dias em contacto com a base, pode criar condições para que ocorra uma volatilização da fracção facilmente volátil (CO_1), explicando assim a diminuição verificada na massa desta fracção quando se acidificam as amostras. Segundo o estudo efectuado por Dillner *et al*, (2009), constatou-se que a exposição de amostras à temperatura ambiente ($\sim 21^{\circ}C$) durante 48 horas, provocou uma perda média de $16 \pm 12\%$ na fracção de CO_1 , havendo uma variabilidade entre as amostras, de 1% a 35%. Ainda no mesmo estudo, numa exposição das amostras a $40^{\circ}C$ durante 96 horas, também se verificaram perdas médias de $70 \pm 7\%$ de CO_1 .

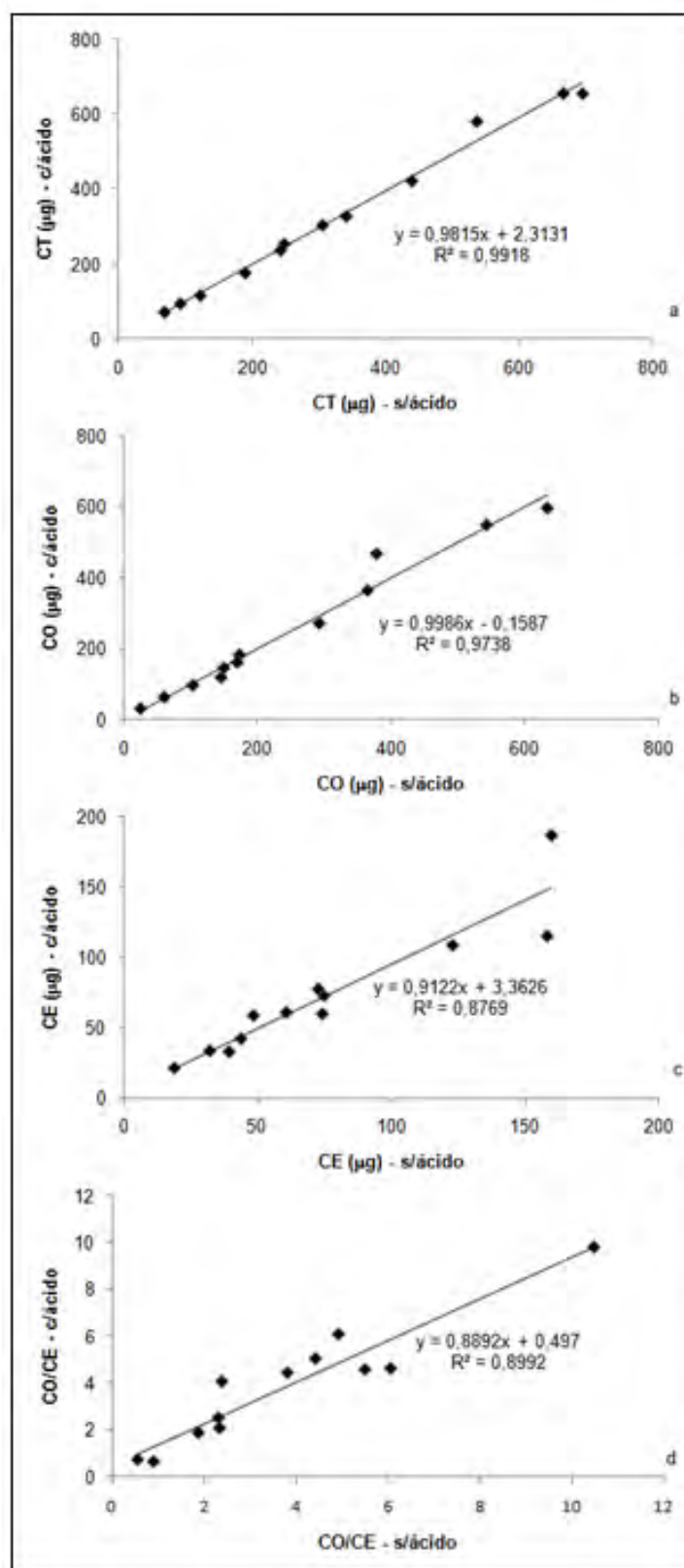


Figura 4.5 – Relação entre as massas de CT (a) CO (b) CE (c) e razão CO/CE (d) das amostras de queima doméstica analisadas com e sem tratamento ácido pelo método DAO.



4.2 Inter-comparação de métodos termo-ópticos – DAO e EUSAAR*

Na Figura 4.6 encontram-se presentes os resultados que mostram a correlação existente em cada um dos componentes carbonáceos, na análise comparativa de amostras de duas proveniências diferentes, queima doméstica (I) e urbana (II) pelos métodos DAO e EUSAAR*. Em (a) encontra-se a correlação entre as massas de CT, em (b) de CO, em (c) de CE e em (d) a razão CO/CE.

Pela análise da figura verifica-se na generalidade a existência de uma boa correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos em estudo. As massas de CT e CO obtidas pelos métodos DAO e EUSAAR* apresentam uma correlação bastante elevada entre si. No caso das amostras de queima doméstica, a análise do CT pelo método EUSAAR* sobrestima apenas em média o DAO em 0,7%, enquanto para o CO, verifica-se o oposto, com uma subestimação média de 3%. Em relação às amostras de aerossol urbano, verifica-se uma sobrestimação média do método DAO em relação ao EUSAAR* de 2,2% e 5,8%, na análise do CT e CO. A massa de CE apesar de não apresentar uma correlação tão boa, não deixa de ser positiva, com uma diferença média de 14,5% nas amostras de queima doméstica e 10,23%, nas urbanas, do método DAO comparativamente ao EUSAAR*. Em termos de rácio CO/CE, as diferenças encontradas principalmente na quantificação de CE, se vão repercutir, com consequente aumento de variabilidade entre os dois métodos. Nas amostras provenientes da queima doméstica obteve-se uma correlação elevada, $R^2=0,9344$, mas para as amostras de proveniência urbana a correlação entre os rácios medidos foi relativamente baixa, apresentando um $R^2=0,4933$. No entanto apesar da diferença na correlação, a diferença percentual média de um método em relação ao outro em ambos os casos, é relativamente próxima, 10,1% e 11,6% para amostras de queima de pinho e amostras urbanas respectivamente. De um modo geral, constata-se um aumento da diferença percentual entre métodos com a diminuição da escala de representação.

A boa concordância em geral observada entre os dois métodos pode ser em parte explicada pelo facto de as análises destas amostras terem sido realizadas em paralelo, em momentos temporais iguais, com pequenas variações nas condições ambientais. Para além disso, o sistema termo-óptico de análise utilizado foi sempre o mesmo em ambos os métodos (sistema A). A temperatura a que se iniciavam as análises também foi sempre igual, bem como a pessoa que efectuava as análises. Desta forma, sendo a mesma pessoa a proceder experimentalmente à análise das amostras e também à



calibração do aparelho, mesmo que ocorram erros de procedimento, estes são considerados sistemáticos.

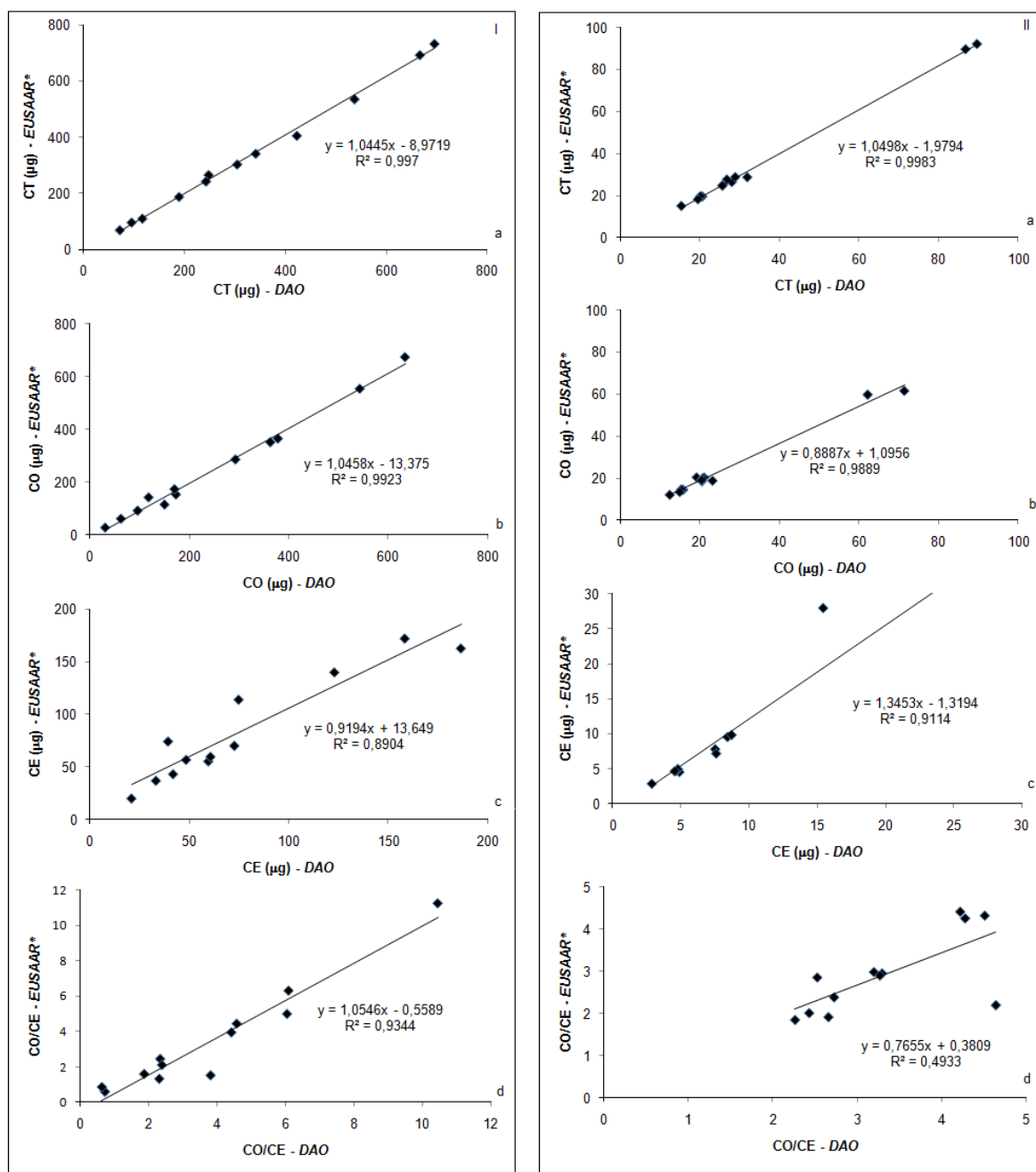


Figura 4.6 – Análise comparativa entre os métodos *DAO* e *EUSAAR** em amostras de queima doméstica (I) e de proveniência urbana (II). Comparação da massa de CT (a), CO (b), CE (c) e da razão CO/CE.

A maioria das amostras do Porto e Coimbra (proveniência urbana) utilizadas neste estudo, apenas foram analisadas como referido anteriormente, segundo o método *EUSAAR**, sendo comparados os resultados obtidos por este método, com resultados



obtidos anteriormente na análise das mesmas amostras pelo método *DAO* em 2006-2007. Nos gráficos que se seguem, representam-se os resultados da concentração de carbono na atmosfera dos componentes carbonosos referentes a estas amostras. Manteve-se aqui a separação em campanha de Verão e Inverno para cada cidade, visto o conjunto de amostras de cada campanha terem sido analisadas em condições laboratoriais diferentes, o que pode ter influenciado a quantificação final de CO e CT. Nas Figuras 4.7 e 4.8 pode-se visualizar os resultados relativos à cidade do Porto, campanhas de Inverno e Verão, respectivamente. Por outro lado, as Figuras 4.9 e 4.10 mostram os resultados da cidade de Coimbra, campanhas de Inverno e Verão respectivamente. Nestas figuras, em (a) encontra-se a correlação entre a concentração de CT obtida pelos dois métodos, em (b) a concentração de CO, em (c) a concentração de CE e em (d) a correlação da razão das concentrações CO e CE.

Na visualização dos gráficos referentes ao CT, de um modo geral, verificam-se correlações bastante boas entre os resultados obtidos por ambos os métodos ($R^2 > 0,92$), no entanto as análises realizadas pelo método *EUSAAR** quantificaram sistematicamente menores quantidades de CT do que havia sido quantificado anteriormente pelo método *DAO*. Para os quatro grupos de amostras, Porto Inverno e Porto Verão, Coimbra Inverno e Coimbra Verão, o método *EUSAAR** acusou em média menos 17,9% (Porto, campanha Inverno), 22% (Porto, campanha Verão), 17,1% (Coimbra, campanha Inverno) e 10,8% (Coimbra, campanha Verão) para o carbono total do que havia sido determinado em 2007. Estas diferenças na quantificação do CT devem-se principalmente ao CO, onde foram observadas as maiores diferenças entre os dois períodos, 26,1% (Porto, campanha Inverno), 25,4% (Porto, campanha Verão), 23,8% (Coimbra, campanha Inverno) e 22,8% (Coimbra, campanha Verão), apesar da correlação entre amostras ser superior a 0,9. A ocorrência de uma diminuição da quantidade de CO pode ser explicada pelo tempo que decorreu entre a análise das amostras pelos dois métodos, podendo ocorrer perdas durante o tempo de armazenamento. Também o facto de as amostras no presente estudo terem sido acidificadas durante 4 horas e depois serem colocadas em base durante quatro dias tendo-se registado temperaturas no laboratório superiores a 30 °C, pode ter levado à volatilização deste componente, que é sensível a alterações de temperatura. Este facto é comprovado no estudo efectuado por Dillner *et al.* (2009), no qual demonstraram que a pós-colheita em ambientes moderadamente quentes, que podem ocorrer por exemplo durante o armazenamento, pode causar perdas mensuráveis do material de CO colectado em filtros de quartzo. Deste modo, a perda de carbono orgânico



pode causar um artefacto de medição estatisticamente significativo tanto para o COT como para o CT.

A inter-comparação para o CE acusa a mesma tendência já observada em que as correlações entre os resultados obtidos na análise pelos métodos *DAO* e *EUSAAR** não são tão boas comparativamente aos resultados de CT e CO, principalmente nas amostras da campanha de Inverno, da cidade do Porto, Figura 4.7 (gráfico c). Contudo para este componente não se observa o comportamento evidenciado pelo CO. Por exemplo para o conjunto campanha de Inverno - Coimbra, a concentração média dada pelo método *DAO* foi de $1,87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (variação de $0,15\text{-}7,48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e de $1,76 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (variação de $0,72\text{-}5,89 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pelo método *EUSAAR**. Isto deve-se ao facto de o CE ser conservativo ao longo do tempo, não sendo sujeito a perdas por volatilização como pode ocorrer para o CO.

Relativamente aos gráficos que ilustram a razão CO/CE, em todos eles se verifica uma correlação entre os dois métodos bastante baixa, fruto da variabilidade ocorrida na quantificação de cada um dos termos da razão. Quando se procede à análise individual das razões encontradas pelos dois métodos observa-se que estas foram sempre muito menores para as obtidas pelo método *EUSAAR**, fruto em grande medida pela diminuição de CO nas amostras. Por exemplo observaram-se “perdas” médias de CO entre 2007 e 2009 de 23-26%, atingindo-se máximos de 66%.

A razão CO/CE é muitas vezes utilizada como traçadora de emissões, indicando se as fontes de emissão são primárias ou secundárias. Um aumento da razão CO/CE deve-se a uma diminuição de CE, devido a uma diminuição nas emissões antropogénicas. No caso de ocorrer uma diminuição na razão, maiores são as concentrações de CE em relação a CO, indicando neste caso que as fontes são exclusivamente primárias. Como se pode ver pelo exposto anteriormente, o uso deste rácio é crítico, pois está sujeito a uma série de interferências. No caso dos métodos termo-ópticos para além das dificuldades criadas pela carbonização do carbono orgânico, na correcta quantificação do CO e CE, há que ter em atenção as possíveis alterações que podem ocorrer na componente orgânica, pós-amostragem. Dillner *et al* (2009) por exemplo questiona a contribuição do CO₁ (componente associada ao carbono mais volátil) para efeitos de caracterização das diferentes componentes do aerossol carbonoso, visto se tratar de um parâmetro pouco robusto.



Campanha de Inverno – Porto

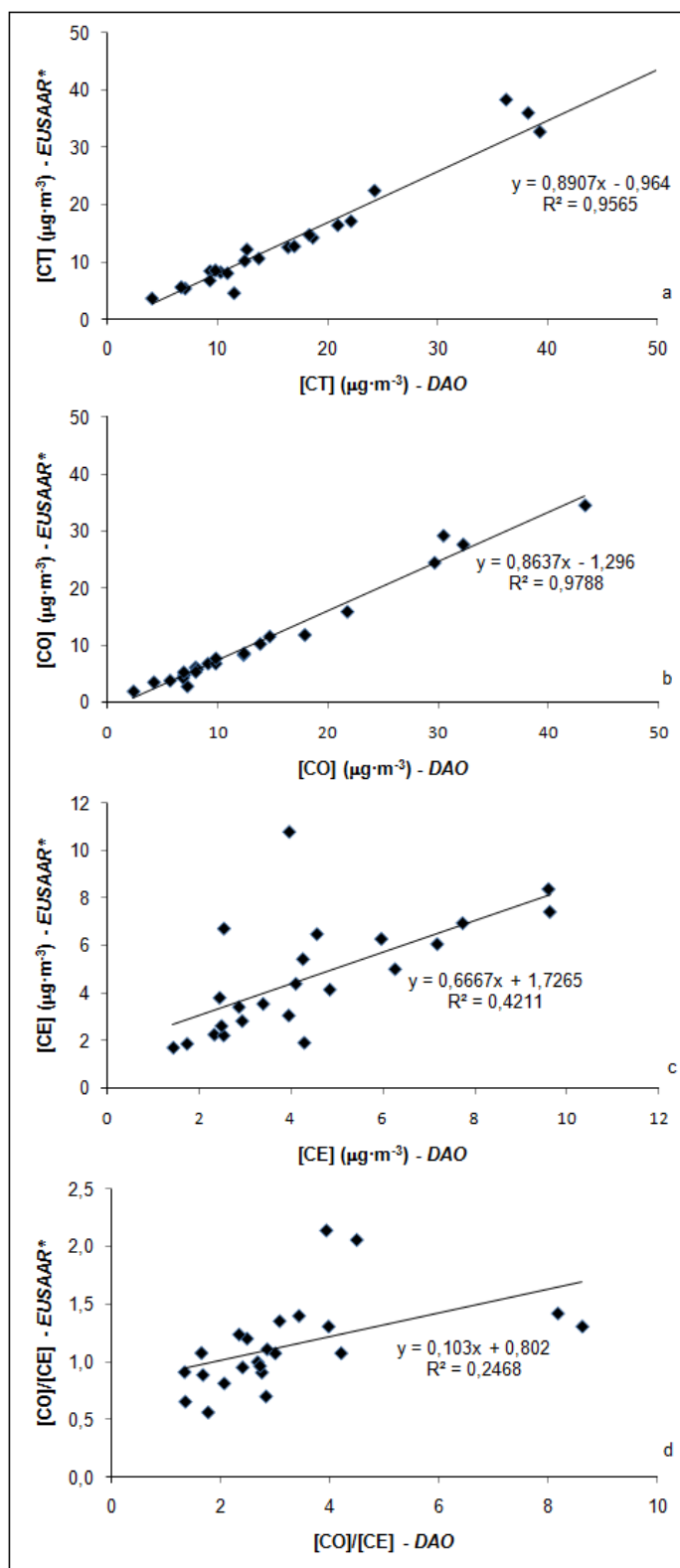


Figura 4.7 – Resultados da campanha de Inverno (Porto). Comparação das concentrações de CT (a), CO (b), CE (c) e razão entre as concentrações CO/CE, obtidos na análise comparativa pelos métodos DAO e EUSAAR*.



Campanha de Verão – Porto

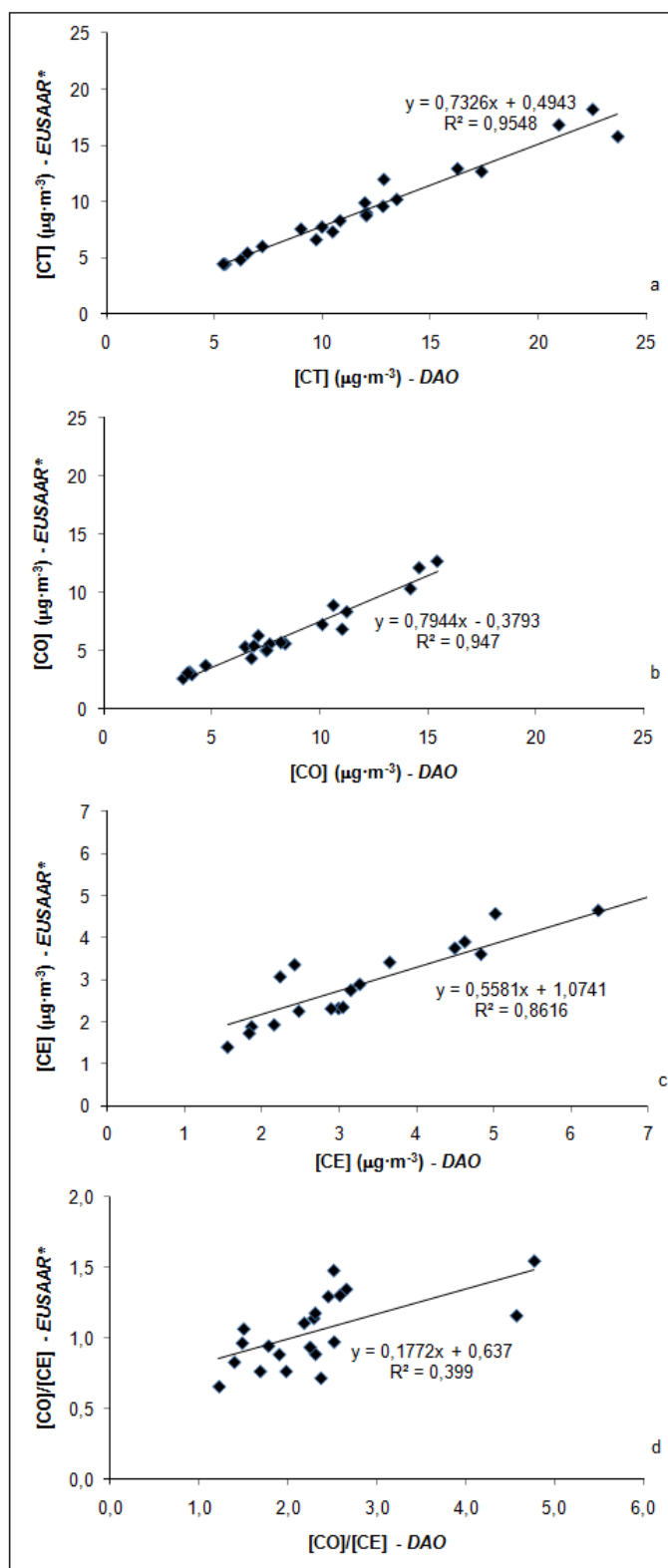


Figura 4.8 - Resultados da campanha de Verão (Porto). Concentrações de CT (a), CO (b), CE (c) e razão entre as concentrações CO/CE, obtidos na análise comparativa pelos métodos DAO e EUSAAR*.



Campanha de Inverno – Coimbra

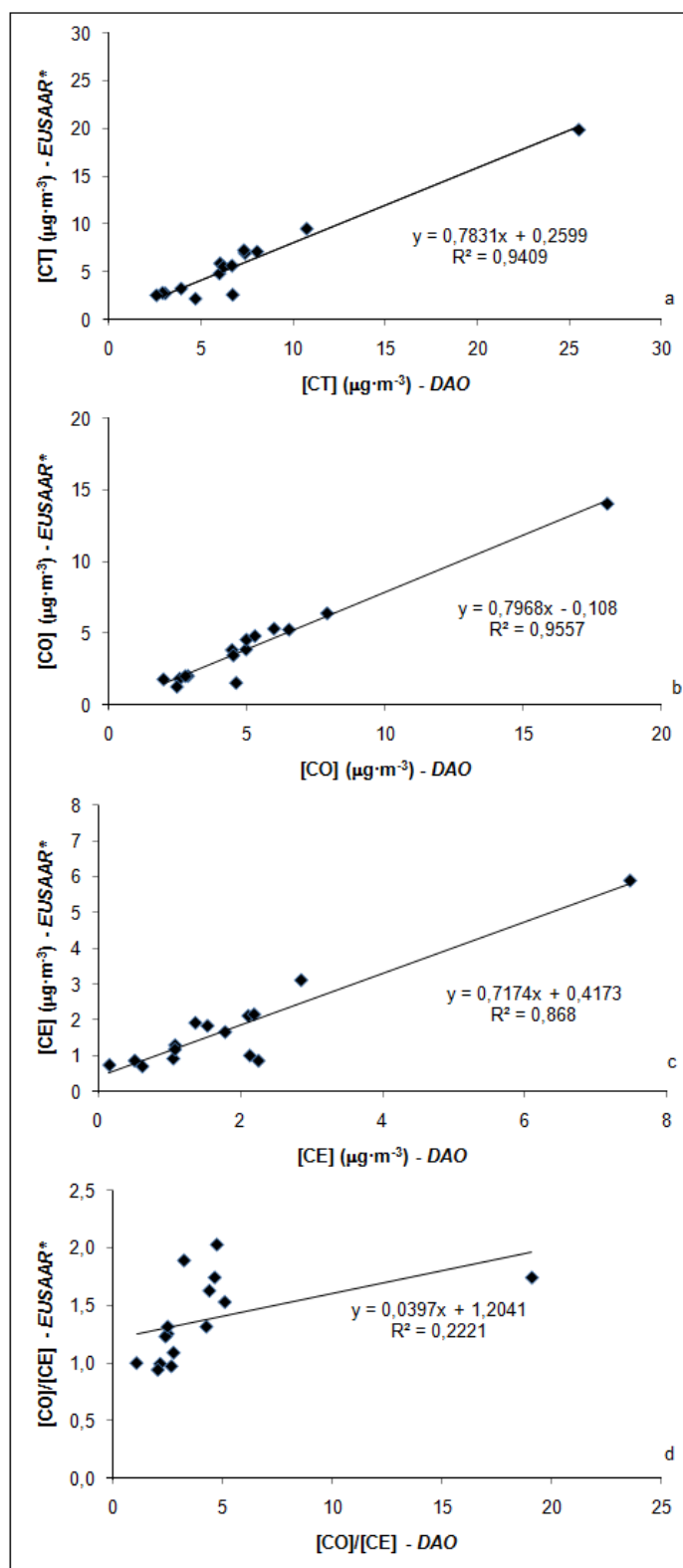


Figura 4.9 - Resultados da campanha de Inverno (Coimbra). Concentrações de CT (a), CO (b), CE (c) e razão entre as concentrações CO/CE, obtidos na análise comparativa pelos métodos DAO e EUSAAR*.



Campanha de Verão – Coimbra

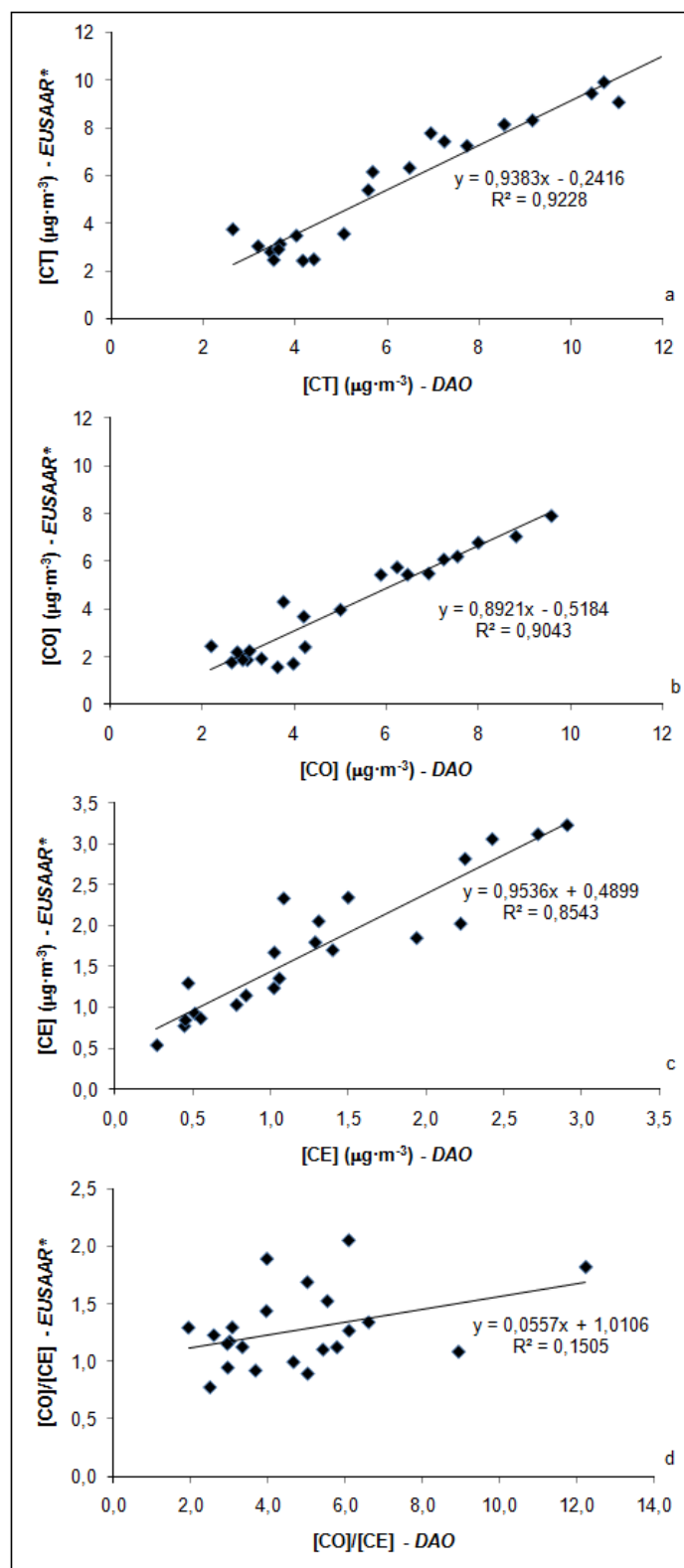


Figura 4.10 - Resultados da campanha de Verão (Coimbra). Concentrações de CT (a), CO (b), CE (c) e razão entre as concentrações CO/CE, obtidos na análise comparativa pelos métodos DAO e EUSAAR*.



Numa análise global do estudo comparativo entre os métodos, *DAO* e *EUSAAR** é evidente que nas amostras, às quais se procedeu à análise do material carbonoso por ambos os métodos no presente estudo, apresentam resultados com melhores correlações entre si, relativamente aos resultados obtidos na análise apenas pelo método *EUSAAR**, os quais foram posteriormente comparados com resultados de análises antigas pelo método *DAO*. Além das explicações avançadas para justificação das diferenças observadas entre os dois métodos, outros factores podem também ter contribuído para o efeito, tais como diferenças entre equipamentos (Sistema A ou Sistema B), assim como a não monitorização do caudal nas análises realizadas em 2007, pode introduzir um pequeno bias na quantificação de carbono libertado ao longo de uma análise.

Para o estudo da inter-comparação de métodos (*DAO/EUSAAR**) também se analisaram algumas amostras da fracção grosseira ($PM_{2,5-10}$), que devido a uma colocação menos correcta do filtro no porta amostra para algumas das amostras, levou a uma monitorização incorrecta do enegrecimento do filtro pelo laser, não se apresentando os resultados no presente trabalho. Assim esta má monitorização impediu a quantificação do CO e CE. No entanto foi possível a quantificação do carbono total, tendo-se para este obtido valores muito semelhantes entre os dois métodos.

4.3 Quantificação de carbonatos em amostras de aerossol urbano de fundo

Os resultados que se seguem referem-se ao método de determinação de carbonatos nas amostras da fracção grosseira ($PM_{2,5-10}$). Após a quantificação da massa de carbonatos nas amostras desta fracção, seleccionou-se um pequeno número de amostras (9 amostras) da fracção fina correspondentes aos respectivos pares das amostras de fracção grosseira que apresentaram maiores valores de concentração de carbonatos na atmosfera.

As amostras analisadas da fracção fina correspondiam à campanha de Verão realizada na cidade de Coimbra. No entanto após a análise destas amostras, constatou-se que apresentavam uma massa de carbonatos não identificável, pelo que as restantes amostras de fracção fina também não teriam massas de carbonatos significativas. Os valores baixos em carbonatos encontrados na fracção fina, deve-se por um lado ao facto de as fontes de emissão destes serem predominantemente as poeiras do solo (calcários)



que se manifestam principalmente na fracção grosseira, e ao elevado tempo de permanência das partículas finas ($0,1$ a $1\ \mu\text{m}$) na atmosfera, tendo tendência a serem neutralizadas pelos ácidos presentes nesta, podendo levar a um deslocamento do equilíbrio com consequente desgasificação na forma de CO_2 .

Para além da análise das amostras da fracção grosseira provenientes da amostragem no Porto e Coimbra, também se procedeu à análise de três amostras (fracção grosseira) colhidas no túnel do Marquês em Lisboa, as quais apresentaram massas de carbonatos relativamente baixas (carbonatos $< 1\%$ do CT).

Campanha Inverno – Coimbra

Na Figura 4.11, relativa à campanha de Inverno (Coimbra), o gráfico (a) representa a concentração de $\text{PM}_{2,5-10}$ no filtro total amostrado e respectiva percentagem em material carbonáceo. Pela análise do gráfico verifica-se que em média a percentagem de carbono presente na concentração mássica total é de $14,4 \pm 7,1$, apesar de atingir um máximo quase aos 32% (variação de 2,4-31,8%). Constata-se também que as amostras com menores concentrações de $\text{PM}_{2,5-10}$, encontram-se carregadas de material carbonoso, correspondendo-lhe os valores mais elevados de percentagem deste. Por outro lado, neste conjunto de amostras, as menores percentagens de carbono total presente na fracção grosseira do aerossol verificam-se nas amostras que apresentaram maior concentração mássica de partículas.

No gráfico (b) pode-se visualizar a concentração de cada um dos componentes carbonosos em cada uma das amostras. Ao analisar o gráfico observa-se que no geral a concentração de carbonatos constitui uma fatia significativa do material carbonáceo. O gráfico (c) representa numa escala mais pormenorizada os valores de concentração de carbonatos obtidos em cada uma das amostras analisadas, da qual se pode constatar mais uma vez que nestas amostras da campanha de Inverno, de Coimbra a concentração em carbonatos é significativa. Para além disso, também se encontram presentes os valores de percentagem que estes representam no CT. Apesar de em termos médios representarem uma percentagem de $8,9 \pm 6,53$ do CT, observa-se que os carbonatos atingem uma percentagem máxima quase de 40% (variação de 2,07-36,81%).

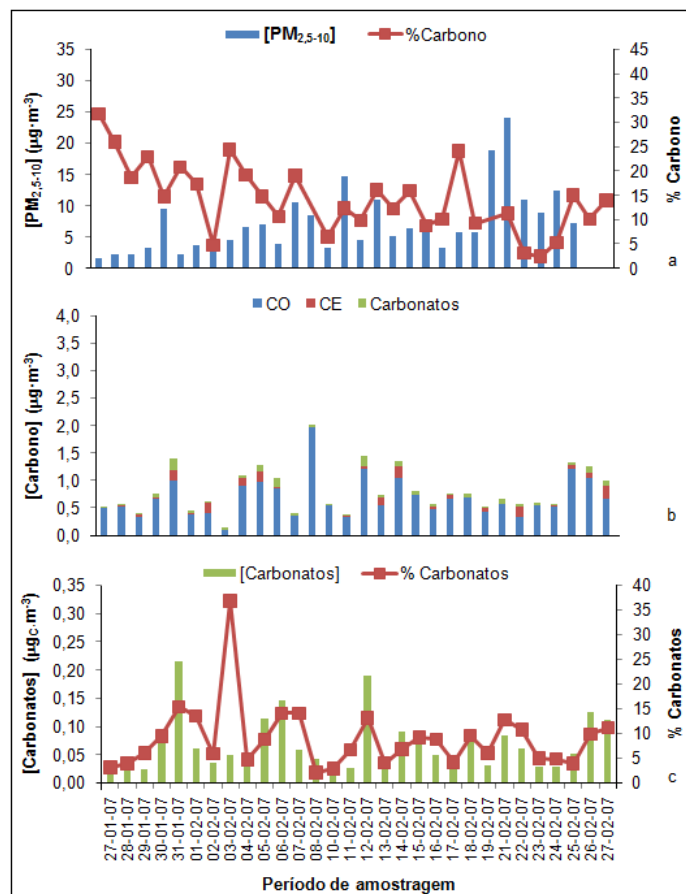


Figura 4.11 - Concentração de $PM_{2.5-10}$ e respectiva percentagem em carbono (a); concentração dos componentes carbonosos (b); concentração dos carbonatos e percentagem que estes representam em termos de CT, para cada uma das amostras (c).

Campanha Verão – Coimbra

Por outro lado, a Figura 4.12, refere-se aos resultados da campanha de Verão da cidade de Coimbra, em que novamente em (a) se verifica a relação existente entre a concentração de $PM_{2.5-10}$ e a sua percentagem em carbono, em (b) a concentração de cada um dos componentes de carbono e em (c) a concentração de carbonatos a uma escala maior e percentagem destes no CT. Nesta campanha, a percentagem em carbono presente na concentração mássica total não ultrapassa os 20%, apresentando em média uma percentagem de $8,9 \pm 3,0$ (variação de 5,1-15,6%), sendo também notório que nas amostras contendo concentrações de $PM_{2.5-10}$ mais baixas, são as que apresentam maior percentagem em carbono. Em termos de concentração de carbonatos pela análise dos gráfico (b) e (c) verifica-se que estes são bastante significantes nas amostras desta campanha, tendo em algumas amostras concentrações superiores às do CE. Em média, os carbonatos representam uma percentagem de $12,8 \pm 4,58$ do CT presente nestas



amostras, apesar de haver amostras com valores máximos por volta dos 22% (variação de 3,74-21,26%).

Nestas amostras do Porto, apesar de as concentrações de carbono nas amostras da fracção grosseira ($PM_{2,5-10}$) da campanha de Verão, com um valor médio de $1,0 \mu g \cdot m^{-3}$, serem em média mais elevadas do que no período de Inverno, que apresenta um valor médio de $0,8 \mu g \cdot m^{-3}$, a sua contribuição para a massa de aerossol é em média ligeiramente menor, com uma média de 8,9% na campanha de Verão e de 14,4% na de Inverno. A contribuição de carbonatos para as $PM_{2,5-10}$ e para o $CT_{2,5-10}$ apresentam menor variabilidade no período de Verão do que no de Inverno.

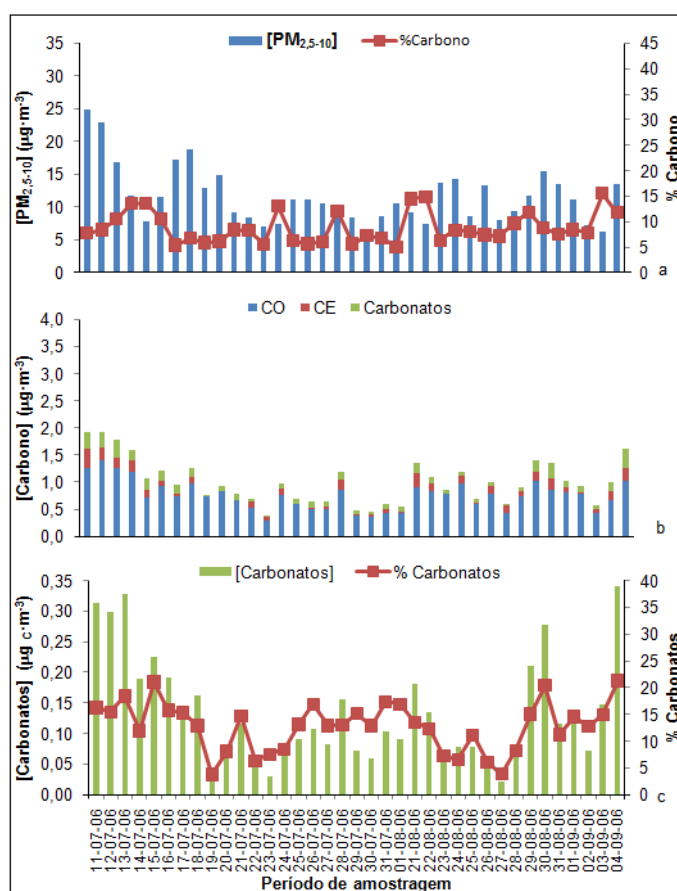


Figura 4.12 - Concentração de $PM_{2,5-10}$ e sua percentagem em carbono (a); concentração dos componentes carbonosos (b); concentração dos carbonatos e percentagem que estes representam em termos de CT, para cada uma das amostras (c).

Campanha Inverno – Porto

Relativamente à campanha de Inverno, no Porto, os resultados apresentam-se ilustrados na Figura 4.13. Através do gráfico (a) que relaciona a concentração de $PM_{2,5-10}$ com a respectiva percentagem em material carbonoso, mais uma vez se verifica que as



percentagens mais elevadas em carbono são referentes às amostras com menor concentração de partículas grosseiras. Pode-se afirmar também que em média a percentagem em carbono presente na concentração mássica total é de $10,6 \pm 8,5\%$, no entanto apresenta um máximo por volta dos 43% (variação de 1,0-42,4%). Quanto à contribuição da concentração de carbonatos para a concentração de CT, observa-se através do gráfico (b) que a concentração destes torna-se insignificante em termos de CT, apresentando concentrações consideravelmente baixas. No gráfico (c) pode-se visualizar melhor esse facto, verificando-se que em grande parte das amostras a concentração em carbonatos não é quantificável. Em média, apresentam uma percentagem de $1,54 \pm 2,25$ no CT, apesar de numa amostra ter atingido os 11,2% do material carbonoso presente, no entanto em várias amostras deste período não foi observada a sua presença (variação de 0-11,2%).

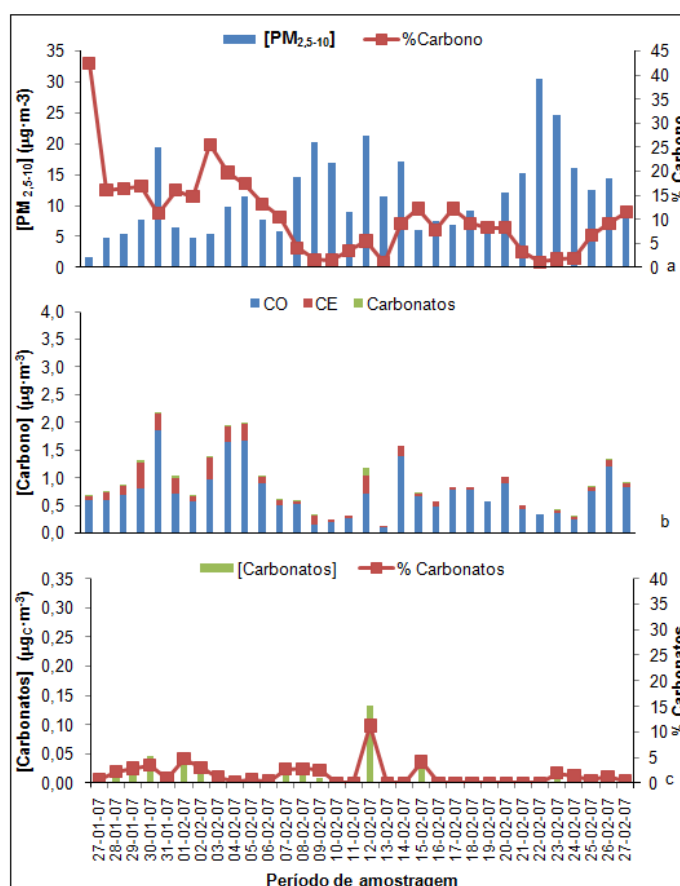


Figura 4.13 - Concentração de $PM_{2.5-10}$ e sua percentagem em carbono (a); concentração de cada um dos componentes de carbono (b); concentração dos carbonatos bem como a percentagem que estes representam em termos de CT (c).



Campanha Verão - Porto

Por último, na Figura 4.14, encontram-se os resultados referentes às amostras da campanha de Verão, do Porto. Através do gráfico (b), de igual modo nas amostras desta campanha se constata que as máximas concentrações de carbono correspondem às amostras com menor concentração mássica total. O material carbonoso representa uma percentagem média de $11,4 \pm 5,9$ (variação de 5,7-37,4%) da concentração mássica total. Através da visualização dos gráficos (b) e (c), verifica-se que a contribuição dos carbonatos para o CT é praticamente nula, encontrando-se em média numa percentagem de 1,86, tendo um máximo de 7,8% numa das amostras (variação de 0-7,8%).

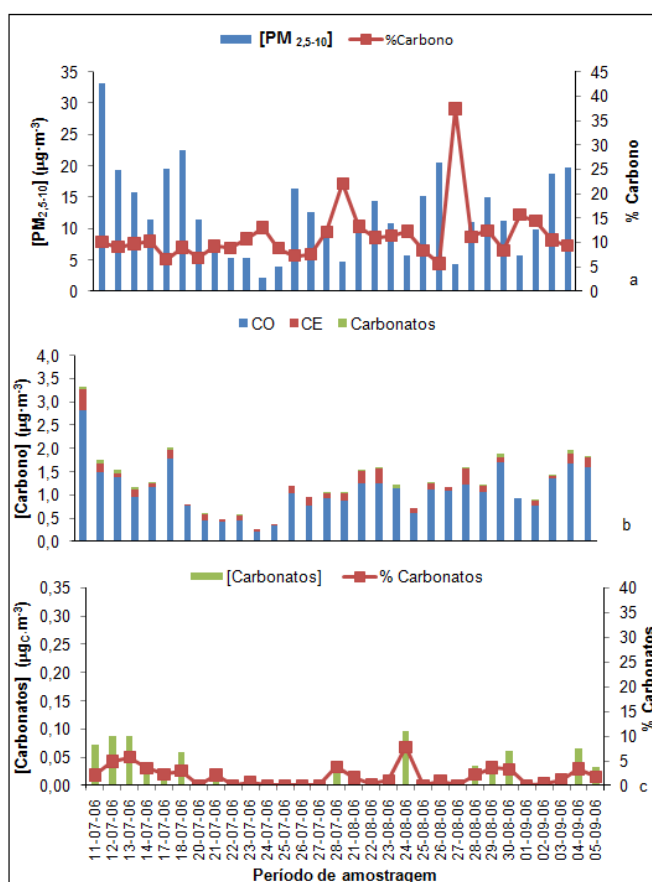


Figura 4.14- Concentração de $PM_{2.5-10}$ e sua percentagem em carbono (a); concentração de cada um dos componentes de carbono (b); concentração dos carbonatos e percentagem que estes representam em termos de CT (c).

Numa análise comparativa entre a concentração de carbonatos obtida nas amostras colhidas nas duas cidades em estudo, é notório que as amostras da cidade de Coimbra apresentam valores de concentração de carbonatos superiores aos valores obtidos nas amostras da cidade do Porto. Por um lado, nas amostras de Coimbra obtiveram-se



valores médios de concentração em carbonatos de $0,135 \pm 0,09 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (variação de $0,029\text{-}0,342 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e de $0,067 \pm 0,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (variação de $0,016\text{-}0,216 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), nas campanhas de Verão e Inverno respectivamente. Por outro lado, nas amostras do Porto, obtiveram-se valores médios de concentração em carbonatos de $0,028 \pm 0,03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (variação de $0,000\text{-}0,096 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e de $0,014 \pm 0,03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (variação de $0,000\text{-}0,132 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), nas campanhas de Verão e Inverno respectivamente. Num estudo efectuado por Jankowski *et al.* (2008), no qual também se procedeu a uma quantificação dos carbonatos presentes em amostras de aerossol urbano, PM_{10} , na cidade de Viena na Áustria, obteve-se um valor médio de $1,95 \pm 1,02 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (variação de $0,80\text{-}4,33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) em carbonatos. Comparativamente com os valores médios obtidos no presente estudo, o valor médio em carbonatos obtido no estudo de Jankowski *et al.* (2008) é relativamente maior, com maior gama de variação das concentrações nas várias amostras. No entanto é de considerar que no estudo efectuado em Viena, a amostragem das partículas foi feita ao lado de um parque de armazenamento de matérias-primas utilizadas no fabrico de betão, sendo esta uma fonte de emissão de calcários, contribuindo assim para um aumento das concentrações em carbonatos. Na Figura 4.15 onde se encontra representado o mapa geológico de Portugal, pode-se verificar que em termos de formações geológicas, a cidade de Coimbra e sua envolvente, embora também apresentem formações de xisto, é constituída grandemente por solos calcários, enquanto na cidade do Porto predominam o granito e xisto.



Figura 4.15 – Mapa geológico de Portugal (adaptado de Brilha & Henriques, 2001).



O nível superior de carbonatos observado nos gráficos das amostras de Coimbra relativamente às amostras do Porto deve-se grandemente à predominância das formações calcárias nesta cidade. A zona de Coimbra, não apresenta uma área de urbanização tão grande em relação ao Porto, encontrando-se rodeada por um número considerável de explorações de calcário (Figura 4.16) e por grandes campos agrícolas (revolvimento dos solos), os quais emitem bastante material particulado rico em carbonatos. A estas actividades acresce ainda uma unidade cimenteira que usa calcário como matéria-prima. Todos estes factores, juntamente com a possível influência de dias ventosos, predominantes de Norte, explicam a concentração elevada em carbonatos nesta cidade.

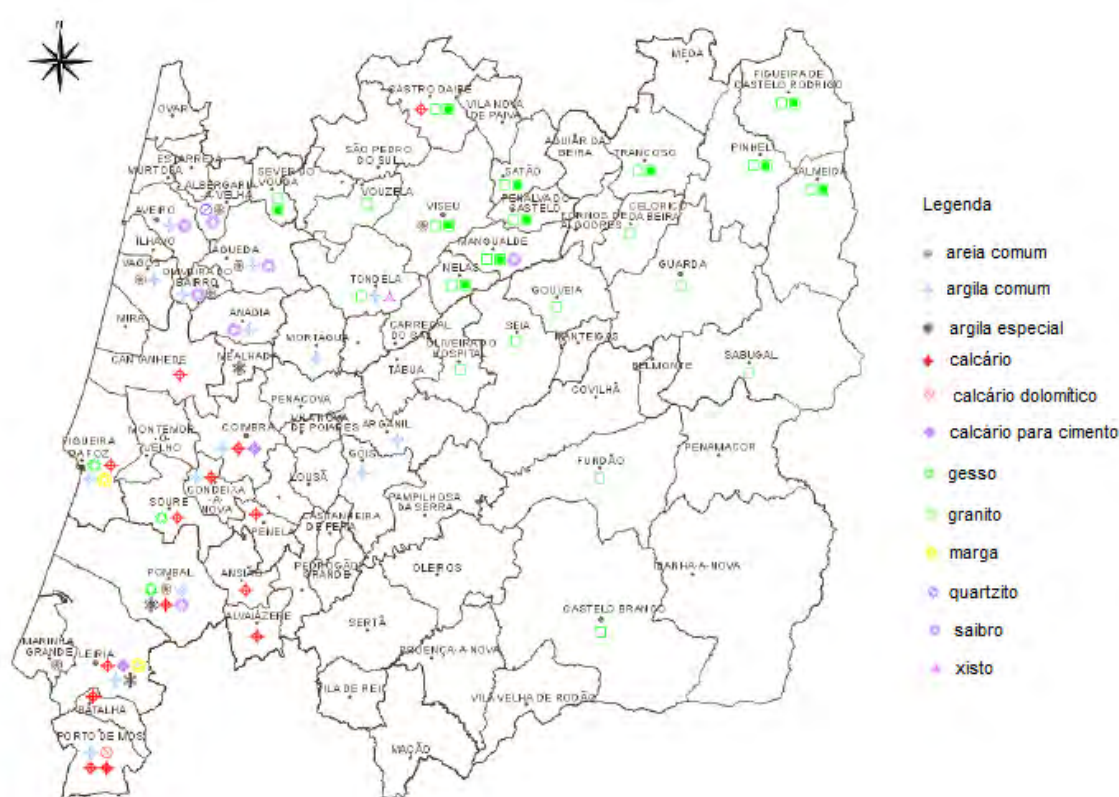


Figura 4.16 – Representação esquemática da distribuição dos principais centros de exploração de massas minerais na Região Centro (adaptado de Mendes & Cardoso, 2008).

De igual modo, nas duas campanhas efectuadas nas duas cidades se verificam diferenças significativas em termos de valores obtidos de concentração em carbonatos. Assim, se verifica que em ambas as cidades, a concentração de carbonatos obtida na análise das amostras da campanha de Verão é superior aos valores de concentração obtidos na campanha de Inverno. Na cidade de Coimbra, o maior nível de carbonatos



registra-se nas amostras da campanha de Verão, podendo dever-se às condições de clima quente e seco, que por sua vez originam condições de baixa humidade no solo. Estas condições associadas à erosão provocada pelo vento favorecem a produção de poeiras e consequentemente um aumento na emissão de carbonatos.

A ressuspensão de poeiras, provocada pela rodagem dos automóveis, devido ao tráfego intenso que se faz sentir nas grandes cidades, também é um importante factor a ter em conta. A menor concentração em carbonatos observada na campanha de Inverno é devido à maior precipitação neste período, em que as partículas se agregam mais ao solo, não havendo tanta emissão de carbonatos.

Ao longo da análise dos gráficos que relacionam a concentração de $PM_{2,5-10}$ com a respectiva percentagem em material de carbono, detectou-se que nas amostras que continham menores concentrações de $PM_{2,5-10}$, eram as que apresentavam maiores picos de percentagem em carbono. Este facto, pode ser explicado, pelas condições meteorológicas, ou seja, nestes dias de amostragem provavelmente correspondem a dias com elevada precipitação, em que não há influência da ressuspensão de poeiras, havendo portanto uma maior contribuição de outras fontes ricas em material carbonáceo (CE e CO), tais como, emissões antropogénicas das lareiras, através da queima de madeira e carvão.



5 Conclusão

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram concretizar os principais objectivos previstos, tais como, uma inter-comparação entre os métodos, *DAO* e *EUSAAR**, influência causada pela acidificação das amostras e quantificação de carbonatos.

Como se constatou na análise das duas amostras de proveniência urbana, das quais foram feitas réplicas para posterior tratamento estatístico e no conjunto de amostras provenientes da queima de pinho (queima doméstica), o tratamento prévio de forma a remover os carbonatos que estas amostras da fracção fina possam conter, provoca pequenas alterações em algumas fracções constituintes do material carbonoso. As alterações mais significativas, ocorreram principalmente no CO_1 e CO_2 (método *DAO*), com uma perda da quantidade de CO_1 e um ganho no caso de CO_2 , no caso das amostras da queima doméstica.

Dillner *et al.* (2009) concluíram que a exposição de amostras a diferentes temperaturas antes da sua análise provoca alterações maioritariamente na quantidade de CO. O seu estudo demonstrou que a pós-colheita em ambientes moderadamente quentes, que podem ocorrer durante a latência de campo, transporte ou armazenamento, pode causar uma perda mensurável de CO, conduzindo a artefactos nas medições do CT. Ainda neste estudo, a maior perda ocorre na fracção de CO_1 , que volatiliza facilmente após apenas algumas horas em temperaturas moderadamente quentes e depois de dias em temperatura ambiente. Esta perda é explicada devido à volatilização do vapor adsorvido durante a amostragem.

Assim, estabelecendo-se o paralelismo entre o estudo de Dillner *et al.*, (2009) e os resultados obtidos no presente trabalho, concluindo-se que a alteração de CO, principalmente de CO_1 observada, pode ocorrer devido ao tratamento de remoção de carbonatos, que tendo um período prolongado de quatro dias, podem ser criadas as condições que ajudem na volatilização do CO_1 , devido a uma exposição a temperaturas de alguma forma elevadas, visto a análise das amostras ter sido feita num período quente. Pois a permanência de amostras de PM à temperatura ambiente, mesmo que devidamente protegidas em excicadores durante várias horas a dias, ficam sujeitas a perdas por volatilização de COV's semi-voláteis presentes no aerossol.

No estudo de inter-comparação de métodos, *DAO* e *EUSAAR**, como seria expectável concluí-se que numa inter-comparação realizada em paralelo, os resultados obtidos



apresentam melhor concordância entre si relativamente a análises realizadas em períodos temporais diferentes (*DAO* - análise em 2006-2007; *EUSAAR** – análise em 2009). Vários são os factores que contribuem na diferença dos resultados. Em primeiro lugar, é de considerar o facto de quando as análises são feitas pela mesma pessoa, os erros que possam ocorrer são sistemáticos, levando consequentemente a uma diminuição na diferença entre resultados.

É de salientar que as análises antigas das amostras pelo método *DAO*, foram maioritariamente feitas num período que decorreu de Janeiro a Maio, enquanto as amostras analisadas pelo método *EUSAAR** foram maioritariamente no período de Julho a Setembro, podendo provavelmente ter ocorrido um início das análises das amostras em cada um dos períodos a temperaturas diferentes. O facto de umas amostras terem sido analisadas num período de temperaturas relativamente elevadas (época quente), sendo extremamente difícil um arrefecimento do forno abaixo dos 40°C, pode provocar alterações na quantificação dos diferentes componentes.

A menor concentração obtida de CO na análise das amostras recentes evidencia a ocorrência de uma perda significativa de material orgânico nas diferentes amostras, o que pode ter acontecido durante o período necessário ao processo de remoção de carbonatos. Para além disso a exposição a diferentes temperaturas, pode ter causado alterações na integridade das amostras.

Nas análises antigas, a não monitorização do caudal através do medidor de caudal mássico, assumindo-se um valor médio constante ao longo de toda a análise, também poderá ter influência nos resultados, visto que nas análises recentes com a ajuda deste verifica-se que o caudal não é constante ao longo de toda a análise, sofrendo oscilações, principalmente quando ocorre a volatilização dos diferentes componentes de carbono. Outros factores, tais como, análises das amostras por analisadores diferentes, variabilidades que possam ocorrer no próprio analisador, influência da correcção do laser, também terão ajudado na diferença observada na comparação de resultados.

Na generalidade, tanto nas amostras de PM_{2,5} analisadas pelos dois métodos em paralelo, como analisadas em momentos temporais diferentes, em termos de inter-comparação de métodos, estes apresentam muito boa correlação na quantificação de CT. Também em termos de CO se obtiveram boas correlações, apesar de não serem tão boas comparativamente ao CT. No caso do CE, observa-se maior dispersão de valores entre os dois métodos. Como se trata da fracção de material carbonoso em menor



quantidade, qualquer pequeno erro na separação do CO-CE, terá um peso muito maior para a sua quantificação, CE; do que a sentida pelo CO. Este facto por sua vez vai-se repercutir no rácio CO/CE.

Concluiu-se que quando se procede a uma análise termo-óptica com o sistema existente no DAO dos compostos de carbono em amostras da fracção grosseira ($PM_{2,5-10}$) estas podem levar a uma monitorização crítica do enegrecimento do filtro pelo laser, se os filtros contendo o material particulado não forem devidamente colocados no porta amostra. Este facto é devido às amostras desta fracção serem colhidas por impacção não se encontrando as partículas uniformemente distribuídas no filtro, apresentando-se concentradas em tiras.

Por último, a quantificação de carbonatos permitiu evidenciar a sua importância para o aerossol carbonoso. A maior concentração em carbonatos foi observada nas amostras da cidade de Coimbra relativamente às amostras colhidas na cidade do Porto o que pode ser explicado pela geologia subjacente a cada cidade. Tanto em Coimbra como no Porto, observaram-se concentrações mais elevadas de carbonatos no Verão do que no Inverno. Este facto é explicado pelas condições de clima quente e seco, existentes nesta época do ano, propícias à ocorrência de um aumento da ressuspensão de poeiras. Por outro lado, a menor concentração no Inverno, dever-se-á à maior agregação das partículas ao solo causada pela precipitação. As análises efectuadas nas amostras da fracção fina ($PM_{2,5}$) apresentaram apenas níveis vestígias de carbonatos, apesar de se terem registado níveis significativos nas correspondentes fracções grosseiras. Este comportamento também foi assinalado por outras regiões do globo (Clarke & Karani, 1992).

Este estudo permitiu evidenciar que os carbonatos podem representar uma fracção significativa do material carbonoso presente no aerossol atmosférico, e condicionar a correcta quantificação de CO e CE, podendo provocar uma sobrequantificação destes, dependendo se a sua volatilização ocorrer na primeira fase de aquecimento ou na segunda, respectivamente, imputando à sua determinação um erro por excesso. Esta imputação não é linear, tal como é referido em Chow & Watson (2002), visto a volatilização do carbono na forma de CO_2 depender do material mineral subjacente. Consoante a fracção granulométrica de aerossol a analisar em termos de CO e CE, pode ser necessário ou não proceder à remoção prévia de carbonatos. Esta remoção é particularmente pertinente quando se trata de amostras correspondentes apenas à



fracção grosseira ou mesmo PM_{10} , de locais sobre influência de solos calcários. No caso das amostras da fracção fina, a exposição prévia de amostras de filtros com partículas em atmosfera ácida para remoção de carbonatos pode ser desnecessária, traduzindo-se em menos tempo de análise e menor risco de interferências decorrentes.



Bibliografia

- Afonso, J., Pio, C., Oliveira, T.: Avaliação da Determinação de Carbono Orgânico e Carbono Negro por um Método Termo Óptico, Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente, Lisboa, Portugal, 27-29/10/2004.
- Akselsson *et al.*, "Aerosoler", Pept. of Nuclear Physics, Lund University, 1995.
- Alves, Célia, Oliveira, Tiago, Pio, Casimiro, Silvestre, Armando J.D., Fialho, Paulo, Barata, Filipe, Legrand, Michel, 2007: Characterization of carbonaceous aerosols from the Azorean Island of Terceira. *Atmospheric Environment*, 41, 1359-1373.
- Alves, Célia., 2005: Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, Vol.28, No.5, 859-870.
- Appel, B.R., Colony, P., Wesolowski, 1976: Analysis of carbonaceous material in southern California atmospheric aerosols. *Environment Science and Technology*, 10, 359-363.
- Arimoto, R., Zhang, X.Y., Huebert, B.J., Kang, CH., Savoie, D.L., Prospero, J.M., Sage, S.K., Schloesslin, C.A., Khaing, H.M., Oh, S.N., 2004: Chemical composition of atmospheric aerosols from Zhebeitai, China, and Gosan, South Korea, during ACE-Asia. *Journal of Geophysical Research* 109, D19SO4.
- Artaxo, Paulo, Oliveira, Paulo H., Lara, Luciene L., Pauliquevis, Theotonio M., Rizzo, Luciana V., Junior, Carlos Pires, Paixão, Melinda A.: Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogénicos emitidos em queimadas na Amazônia. Manuscrito submetido à publicação na Revista Brasileira de Meteorologia, 3 de Abril de 2006.
- Bae, Min-Suk, Hong, Chun-Sang, Kim, Young J., Han, Jin-Seok, Moon, Kwang-Ju, Kondo, Yutaka, Komazaki, Yuichi, Miyazaki, Yuzo., 2007: Intercomparison of two different thermal-optical elemental carbon and optical black carbon during ABC-EAREX2005. *Atmospheric Environment*, 41, 2791-2803.
- Bae, Min-Suk, Schauer, James J., Turner, Jay R., Hopke, Philip K., 2009: Seasonal variations of elemental carbon in urban aerosols as measured by two common thermal-optical carbon methods. *Science of the Total Environment* 407, 5176-5183.



- Baron, Paul A., Willeke, Klaus. Aerossol Measurement. Principles, Techniques and Applications. 2001.
- Birch, M. Eileen, 2002: Occupational Monitoring of Particulate Diesel Exhaust by NIOSH Method 5040. Applied Occupational and Environmental Hygiene, Volume 17 (6), 400-405.
- Birch, M., Cary, R., 1996: Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. Aerosol Science and Technology, 25, 221-241.
- Bond, Tami C., Bergstrom, Robert W., 2006: Light Absorption by Carbonaceous Particles An Investigate Review. Aerosol Science and Technology, 40: 27-67.
- Brilha, J.B.R., Henriques, R., 2001: Rochas de Portugal ao Microscópio – um hiperdocumento para o ensaio experimental das Ciências Naturais. Proceedings of the International Conference on New Technologies in Science Education, A. Breda, A. Bajuelos, D., Catalano (Eds.) vol II, 273-279.
- Cadle, S.H., Groblicki, P.J., 1982: An evaluation of methods for the determination of organic and elemental carbon in particulate samples. In Particute Carbon: Atmospheric life cycle. Editado por Wolff G.T. e Klemisch R.L., pag.89-109, Plenum Press, New York.
- Cao, J.J., Lee, S.C., Zhang, X.Y., Chow, Judith C., An, Z.S., Ho, K.F., Watson, John G., Fung, Kochy, Wang, Y.Q., Shen, Z.X., 2005: Characterization of airborne carbonate over a site near Asian dust source regions during spring 2002 and its climatic and environmental significance. Journal of Geophysical Research, Vol.110.
- Carvalho, Abel O. M.: Caracterização do aerossol carbonoso na atmosfera. Compostos secundários e solúveis em água. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento, 2003.
- Castro, L.: Composição e origem dos poluentes particulados numa atmosfera costeira. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento, 1997.



- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., Putaud, J. P., 2009: Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurements Techniques Discussions.*, 2, 2321-2345.
- Cerqueira, M.A., Pio, C.A., Afonso, J.V., Santos, C.N., 2004: Níveis de carbono particulado na precipitação: observações efectuadas em Aveiro durante o ano de 2003, *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente.*
- Chang, S.G., Novakov, T., 1979: Soot catalyzed oxidation of sulfur dioxide, NASA, nº79 10644.
- Chen, L.W. Antony, Chow, Judith C., Watson, John G., Moosmüller, Hans, Arnott, W. Patrick, 2004: Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis. *Aerosol Science*, 35, 765-780.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L.C., Pierson, W. R., Frazier, C. A., Purcell, R.G., 1993: The DRI/ thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. air quality studies. *Atmosphere Environment*. 27A (8), 1185-1201.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Ashbaugh, L.L., Magliano, K.L., 2003: Similarities and differences in PM₁₀ chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California. *Atmospheric Environment* 37, 1317-1340.
- Chow, Judith C., Watson, John G., 2002: PM_{2.5} carbonate concentrations at regionally representative Interagency Monitoring of Protected Visual Environment sites. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 107.
- Chow, Judith C., Watson, John G., Chen, L.W. Antony, Arnott, W. Patrick, Moosmüller, Hans, 2004: Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols. *Environmental Science & Technology*, 38, 4414-4422.
- Chow, Judith C., Watson, John G., Crow, Dale, Lowenthal, Douglas H., Merrifield, Thomas, 2001: Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 34, 23-34.



- Chow, Judith C., Watson, John G., Lowenthal, Douglas H., Chen, L.W. Antony, Magliano, Karen L., 2006: Particulate carbon measurements in California's San Joaquin Valley. *Chemosphere* 62, 337-348.
- Clarke A., Willison M., Zek E., 1984: A comparison of urban and rural aerosol composition using dichotomous samplers. *Atmospheric Environment*, 18, 1767-1775.
- Clarke, A.G., Karani, G.N., 1992: Characterization of the carbonate content of atmospheric aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 119-128.
- Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Putaud, J.P., 2001: Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Environment* 35, 3691-3699.
- Dillner, Ann M., Phuah, Chin H., Turner, Jay R., 2009: Effects of post-sampling conditions on ambient carbon aerosol filter measurements. *Atmospheric Environment*, 1-7.
- Donahue, Neil M., Robinson, Allen L., Pandis, Spyros N., 2009: Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 43, 94-106.
- Doran, J.C., Abbott, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Chow, J.C., Coulter, R.L., de Wekker, S.F.J., Edgerton, S.A., Fernandez, A., Fast, J.D., Hubbe, J.M., King, C.W., Langley, D., Leach, J.M., Lee, J.T., Martin, T.J., Petty, R., Martinez, J.L., Mercado, G., Mora, V., Mulhearn, M., Pena, J.L., Petty, R., Porch, W.M., Russel, C., Salas, R., Shannon, J.D., Shaw, W.J., Sosa, G., Watson, J.G., Templeman, B., White, R., Whiteman, C.D., Wolfe, D., 1998: The IMADA-AVER Boundary Layer Experiment in the Mexico City Area, *Bull. Am. Meteor. Soc.* 79: 2497-2508.
- Dusek, U, 2000: Secondary organic aerosol formation mechanisms and source contributions in Europe. Laxenburg, Austria 63 p. (IR-00-066).



- Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Bossert, J.E., Chow, J.C., Coulter, R.L., Doran, J.C., Doskey, P.V., Elliot, S., Fast, J.D., Gaffney, J.S., Guzman, F., Hubbe, J.M., Lee, J.T., Malone, E.L., Marley, N.A., McNair, L.A., Neff, W.D., Ortiz, E., Petty, R., Ruiz, M.E., Shaw, W.J., Sosa, G., Vega, E., Watson, J.G., Whiteman, C.D., Zhong, S., 1999: Particulate Air Pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project: JAWMA 49: 1221-1229.
- EOS, Transactions, American Geophysical Union: Carbonaceous Aerosols in the Industrial Era. Vol.85, No.25, 22 June 2004.
- Finlayson-Pitts, Barbara J., Pitts, Jr. James N., 2000: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications. Academic Press.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Molnár, A., Krivácsy, Z., Kiss, Gy., Mészáros, E., 2000: Thermal behaviour of carbonaceous aerosol from a continental background site. Atmospheric Environment, 34, 823-831.
- Gelencsér, András : Carbonaceous Aerosol. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library. Springer, 2004.
- Hamilton, R.S., Mansfield, T.A., 1991: Airborne particulate elemental carbon: its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling. Atmospheric Environment. A-Gen. Top.24 (3-4), 715-723.
- Han, Yongming, Cao, Junji, C., Judith, Watson, John G., An, Zhisheng, Jin, Zhangdong, Fung, Kochoy, Liu, Suixin., 2007: Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char-and soot-EC. Chemosphere, 69, 569-574.
- Hering, S.V., Appel, B.R., Cheng, W., Salaymeh, F., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Cahill, T.A., Eldred, R.A., Surovik, M., Fitz, D., Howes, J.E., Knapp, K.T., Stockburger, L., Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., Zhang, X., McMurry, P.H., 1990: Comparison of sampling methods for carbonaceous aerosols in ambient air. Aerosol Science Technology. 12, 128-141.
- Hitzenberger, R., Ctyroky, P., Berner, A., Tursic, J., Podkrajsek, B., Grgic, I., 2006: Size distribution of black (BC) and total carbon (TC) in Viena and Ljubljana. Chemosphere, 65, 2106-2113.



- Huang, L., Brook, J.R., Zhang, W., Li, S.M., Graham, L., Ernst, D., Chivulescu, A., Lu, G., 2006: Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: a new dimension for source characterization and apportionment, *Atmospheric Environment*, 40, 2690-2705.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005: Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637-651.
- Huntzicker, J.J., Johnson, R.L., Shah, J.J and Cary, R. A., 1982: Analysis of Organic and Elemental Carbon in Ambient Aerosols by a Thermal-Optical Method. In G. T. Wolff and R. L. Klimisch *Particulate Carbon Atmospheric Lyfe Cycle*, New York, Plenum, 79-88.
- Husain, L., Dutkiewicz, V.A., Khan, A.J., Ghauri, B.M., 2007: Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmospheric Environment*. 41, 6872-6883.
- Jankowski, Nicole, Schmidl, Christoph, Marr, Iain L., Bauer, Heidi, Puxbaum, Hans., 2008: Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM10 aerosol samples. *Atmospheric Environment*, 42, 8055-8064.
- Kelly, James T., Wexler, Anthony S., 2005: Thermodynamics of carbonates and hydrates related to heterogeneous reactions involving mineral aerosol. *Journal of Geophysical Research*, Vol.110.
- Koike, Eiko, Kobayashi, Takahiro, 2006: Chemical and biological oxidative effects of carbon black nanoparticles. *Chemospher*, 65, 946-951.
- Kroll, Jesse H., Seinfeld, John H., 2008: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. 42, 3593-3624.
- Kubátová, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J., Maenhaut, W., 2002: Organic compounds in urban aerosols from Ghent, Belgium: characterization, sources, and seasonal differences. *Journal of Geophysical Research* 107 (D21), 8343.



- Laj, P., Philippin, S., Putaud, J. P., Wiedensohler, A., Leeuw, G., Fjaeraa, A.M., Platt, U., Baltensperger, U., Fiebig, M., 2009: Advanced high quality aerosol data: novel results from the EUSAAR in situ measurement network. *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 11.
- Lane, Timothy E., Pinder, Robert W., Shrivastava, Manish, Robinson, Allen L., Pandis, Spyros N., 2007: Source contributions to primary organic aerosol: Comparison of the results of a source resolved model and the chemical mass balance approach. *Atmospheric Environment* 41, 3758-3776.
- Latha, K. Madhavi, Badarinath, K.V.S., 2004: Correlation between black carbon aerosols, carbon monoxide and tropospheric ozone over a tropical urban site. *Atmospheric Research*. 71, 265-274.
- Leifeld, J., 2007: Thermal stability of black carbon characterized by oxidative differential scanning calorimetry. *Org. Geochem.* 38, 112-1127.
- Lin, Yu Chi, Cheng, Man Ting, Chio, Chia Pin, Kuo, Chung Yih, 2009: Carbonaceous Aerosol Measurements at Coastal, Urban and Inland Sites in Central Taiwan. *Environmental Forensics*, 10: 7-17.
- Liousse ,C., Cachier, H., Jennings, S.G., 1993: Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: variation of the specific attenuation cross-section, sigma (s). *Atmospheric Environments*. Protection Agency.
- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L., Tardivo, R., 2005: Major chemical components of PM_{2,5} in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 39, 1925-1934.
- Mendes, A.C., Cardoso, S.T., 2008: Exploração de recursos geológicos na região centro. *Divisão de Licenciamento e Promoção Ambiental da DSA*.
- Miller, J.C., Miller, J.N., 1993: *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd edition, ed. Ellis Horwood PTR Prentice Hall.
- Muhlbaier, J.L., Williams, R.L., 1982: Fireplaces, furnaces, and vehicles as emission sources of particulate carbon. In: Wolff, G.T., Klimisch, R.L. (Eds.), *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycles*. Plenum Press, New York, 185-198.



- Nelson J., 1989: Fractality of sooty smoke: implications for the severity of nuclear winter. *Nature*, 339, 611-613.
- Ng, Iam Pou, Ma, Hongbin, Kittelson David, 2004: Comparing Measurements of Carbon in Diesel Exhaust Aerosols Using the Aethalometer, NIOSH Method 5040, and SMPS. University of Minnesota.
- Nunes, Teresa V., Pio, Casimiro A., 1993: Carbonaceous Aerosols in industrial and coastal atmospheres. *Atmospheric Environmental*, Vol. 27A, No.8, pp. 1339-1346.
- Ohta, S., Okita, T., 1984: Measurements of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas. *Atmospheric Environments*, 18, 2439-2445.
- Oliveira, Tiago: O aerossol carbonoso em atmosferas rurais e remotas da Europa. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Departamento de Ambiente e Ordenamento, 2006.
- Park, Seung Shik, Bae, Min S., Schauer, James J., Ryu, Seong Y., Kim, Young J., Cho, Sung Yong, Kim, Seung Jai, 2005: Evaluation of the TMO and TOT methods for OC and EC measurements and their characteristics in PM_{2.5} at an urban site of Korea during ACE-Asia. *Atmospheric Environment*, 39, 5101-5112.
- Pio, C., Castro, L.M., Ramos, M.O., 1994: Differentiated determination of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol particles by a thermal-optical method. In: angeletti, G., Restelli, G. (Eds.), *Proceedings of the Sixth European Symposium on Physic-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*. Report EUR 15609/2 EN, pp. 706-711.
- Price, J., Dattner, S., Lambeth, B., Kamrath, J., Aguirre, M., Jr., McMullen, G., Loos, K., Crow, W., Tropp, R., Chow, J. C., 1998: Preliminary Results of Early PM_{2.5} Monitoring in Texas: Separating the Impacts of Transport and Local Contributions. In *Proceeding, PM_{2.5}: A Fine Particle Standard*, edited by J.C.Chow and P.Koutrakis. Air & Waste Management Association. Pittsburgh, PA, pp. 191-202.
- Rodriguez, S., 2002: Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric particulate matter in the Western Mediterranean. Ph.D.Thesis. Univeritat Politècnica de Catalunya.



- Rogge W., Mazurek M., Hildemann L., Cass G., Simoneit B., 1993: Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identifications, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, 27A, 1309-1330.
- Salma, I., Chi, X., Maenhaut, W., 2004: Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. *Atmospheric Environment* 38, 27-36.
- Sánchez de la Campa, A.M., Pio, C., D. de la Rosa, J., Querol, X., Alastuey, A., González-Castanedo, Y., 2009: Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Donña National Park (SW Spain). *Environment Research*, 109, 671-681.
- Sarkar, A.K., Jain, Monika, Parashar, D.C., Mitra, A.P., Kulshrestha, Umesh C., Cachier, Helene., 2001: Measurements of carbonaceous aerosols at urban and remote marine sites. *Current Science (supplement)*, Vol.80.
- Sciare, J., Cachier, H., Oikonomou, K., Ausset, P., Sarda-Estéve, R., Mihalopoulos, N., 2003: Characterization of carbonaceous aerosols during the Minos campaign in Crete, July-August 2001: a multi-analytical approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 1743-1757.
- Seinfeld J., Pandis, S.: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- Shah J., Johnson R., Heyerdahl E., Huntzinger J., 1986: Carbonaceous aerosols at urban and rural sites in the United States. *Journal of Air Pollution Control Assessment*, 36, 254-257.
- Subramanian, R., Kok, G.L., Baumgardner, D., Clarke, A., Shinozuka, Y., Campos, T.L., Heizer, C.G., Stephens, B.B., 2009: Black carbon over Mexico: the effect of atmospheric transport on mixing state, mass absorption cross-section, and BC/CO ratios. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 9081-9115.
- Ten Brink, H., Maenhaut, W., Hittenberger, R., Gnauk, T., Spindler, G., Even, A., Chi, X., Bauer, H., Puxbaum, H., Putaud, J.P., Tursic, J., Berner, A., 2004: INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. *Atmospheric Environment*, 38, 6507-6519.



- Tropp, R.J., Kohl, S.D., Chow, J.C., Frazier, C.A., 1998: Final Report for the Texas PM_{2,5} Sampling and Analysis Study. Report No. 6570-685-7770.1F. Prepared for City of Houston, Bureau of Air Quality Control, Houston. TX, By Desert Research Institute, Reno, NV.
- Viana, M., Chi, X., Maenhaut, W., Querol, X., Alastuey, A., Mikuska, P., Vecera, Z., 2006: Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain. *Atmospheric Environment*, 40, 2180-2193.
- Washington state department of Ecology, October 2003: Aethalometer Operating Procedure. Air Quality Program.
- Watson, J.G., Chow, J., Chen, L.W.A, 2005: Summary of organic and elemental carbon/black carbon methods and intercomparisons. *Aerosol and Air Quality Research*, 5 (1), 65-102.
- Watson, J.G., Fujita, E.M., Chow, J.C., Zielinska, B., Richards, L.W., Neff, W.D., Dietrich, D., 1998: Northern Front Range Air Quality Study. Final report. Prepared for Colorado State University, Fort Collins, CO, by Desert Research Institute, Reno, NV.
- Wolff G., Countess R., Groblicki P., Cadle S., Countess R. ,1982: Particulate carbon at various locations in the United States. In: *Particulate carbon: Atmospheric life cycle*. Edited by Wolff T.& Klimisch L., 297-314, Plenum Press, New York.
- Xuxiang, LI, Junji, CAO, Chow, Judith, Yongming, HAN, LEE, Shuncheng, Watson, John, 2008: Chemical Characteristics of Carbonaceous Aerosols During Dust Storms over Xi'an in China. *Advances in Atmospheric Sciences*, Vol.25, No. 5, 847-855.



Anexos



Anexo I – Calibração do método de quantificação de carbonatos

Este sistema envolveu as seguintes calibrações: calibração do MCM (medidor de caudal mássico) com um medidor bolha de sabão; calibração do analisador de CO₂ com garrafas de concentração conhecida e certificada e por fim a calibração do sistema de análise através da quantificação de amostras com quantidades de carbonato conhecidas (padrões de carbonato).

Calibração do Medidor de caudal mássico a 25°C com o Medidor de bolha de sabão (Sistema C)

Com o objectivo de testar a exactidão do valor de caudal amostrado durante a análise dos carbonatos, colocou-se um medidor de bolha de sabão (MBS), onde são lidos os valores de caudal correctos, em série com o medidor de caudal mássico (MCM), fazendo passar por ambos um determinado caudal, sendo este lido em ambos os aparelhos. Através dos valores obtidos em cada um dos medidores (Tabela I-A), obteve-se a recta de calibração descrita pela Equação I-A, obtendo-se um valor de $R^2=1$.

Tabela I-A - Valores de caudal registados durante a calibração do medidor de caudal mássico com o medidor de bolha de sabão a 25°C (Sistema C).

Medidor de caudal mássico (mL·min ⁻¹)	Medidor de bolha de sabão (mL·min ⁻¹)
85	81
118	114
153	148
187	182
218	211
249	242
286	278
312	302
344	334
362	353
402	393

$$Q_{MBS} = 0,9789 \cdot Q_{MCM} - 1,7644$$

Equação I-A



Calibração do sistema de análise através dos padrões de carbonatos

A calibração do sistema de análise de carbonatos foi feita a partir de soluções padrão de carbonatos de três concentrações diferentes, absorvidas em filtros de fibra de quartzo.

Cálculo da massa teórica dos padrões de carbonatos

Padrão [B] = 0,034 Molar

Padrão [C] = 0,017 Molar

Padrão [D] = 0,0102 Molar

Dados adicionais

Volume pipetado=20 μ l

Massa molar C=12 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Padrão [B] = $0,034 \cdot 20 \cdot 12$

=8,16 μg carbono

Padrão [C] = $0,017 \cdot 20 \cdot 12$

=4,08 μg carbono

Padrão [D] = $0,0102 \cdot 20 \cdot 12$

=2,45 μg carbono

A título de exemplo, na Figura I-A, encontra-se ilustrado o gráfico correspondente à aquisição pelo computador da informação da massa de carbonatos relativa ao padrão [D], volatilizada sob a forma de CO_2 , no qual se obteve uma massa de carbonatos de 2,5 μg , valor bastante próximo do valor teórico, 2,45 μg .

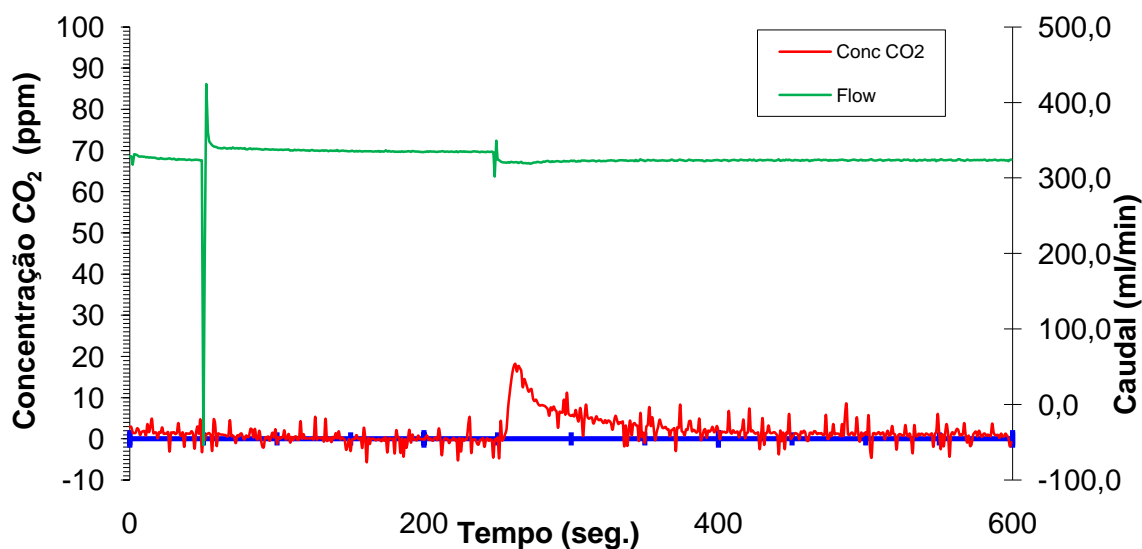


Figura I-A - Gráfico obtido durante a aquisição da análise da massa de carbonatos no padrão [D].



Anexo II - Calibração – Método de análise termo-óptico

De igual modo este sistema envolveu as seguintes calibrações: calibração do MCM (medidor de caudal mássico) com um medidor bolha de sabão; calibração do analisador de CO₂ com garrafas de concentração conhecida e certificada e por fim a calibração do sistema de análise através da quantificação de amostras com quantidades de carbonato conhecidas (padrões de hidrogenoftalato de potássio).

Calibração do Medidor de caudal mássico a 21°C com o Medidor de bolha de sabão (Sistema A)

Na análise termo-óptica do material carbonoso, similarmente se recorreu a várias calibrações, efectuadas ao longo de todo o trabalho experimental do medidor de caudal mássico (MCM) com o auxílio do medidor de bolha de sabão (MBS). A título de exemplo de uma dessas calibrações, neste caso, do analisador A, encontram-se na Tabela II-A, onde se encontram os valores registados por cada um dos medidores, durante a calibração, encontrando-se a recta de calibração obtida descrita na Equação II-A ($R^2=1$).

Tabela II-A - Valores de caudal registados no analisador A termo-óptico durante a calibração do medidor de caudal mássico com o medidor de bolha de sabão a 21°C.

Medidor de caudal mássico (mL·min ⁻¹)	Medidor de bolha de sabão (mL·min ⁻¹)
28	22
61	47
117	93
119	92
118	92
171	132
219	169
275	224
306	252
338	278
369	304
399	329
448	369

$$Q_{MBS} = 0,8359 \cdot Q_{MCM} - 6,0579$$

Equação II-A



Calibração do Analisador de CO₂

Antes do início das análises às partículas de carbono, através do analisador termo-óptico, diariamente durante alguns dias, para além da utilização da garrafa de CO₂ de 337 ppm na calibração do analisador de CO₂, utilizaram-se as garrafas de CO₂ de 40, 80 e 800 ppm. Na Tabela II-B encontram-se os valores teóricos e respectivos valores práticos medidos no analisador de CO₂, e na Equação II-B a respectiva recta de calibração, na qual se obteve um valor de $R^2 \approx 0,1$.

Tabela II-B – Valores medidos durante uma das calibrações do analisador de CO₂ com as garrafas de CO₂ de diferentes concentrações.

Garrafa CO ₂ (ppm)	Analisador CO ₂ (ppm)
337±5ppm	343,2
800±2%	780,5
40±2%	44,6
80±2%	83,1
0	0,1

$$\text{Analisador CO}_2 = 0,9828 \cdot \text{Garrafa CO}_2$$

Equação II-B

Na Tabela II-C, encontram-se os valores medidos no analisador de CO₂, relativos ainda à mesma calibração, representada anteriormente na forma de ppm, no entanto estes foram medidos na forma de voltagem e respectivos valores teóricos em ppm, podendo-se visualizar melhor essa relação a partir da Figura II-A.

Tabela II-C – Valores medidos no analisador de CO₂ na forma de voltagem e respectivos valores teóricos das garrafas de CO₂ em ppm.

Garrafa CO ₂ (ppm)	Analisador CO ₂ (mv)
337	2473
800	4037
40	791
80	1056

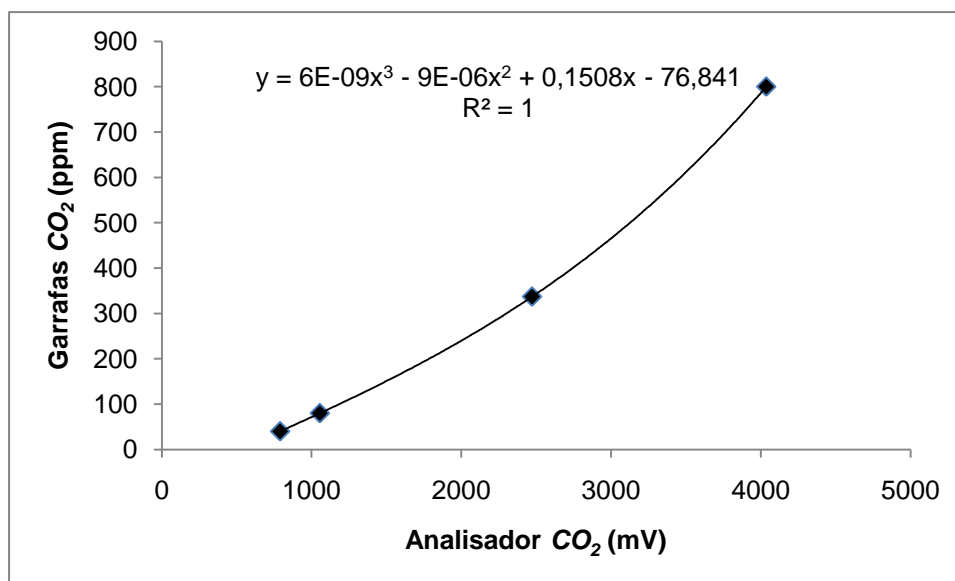


Figura II-A - Gráfico que relaciona a concentração medida no analisador de CO₂ na forma de voltagem com os respectivos valores teóricos das garrafas de calibração CO₂ (ppm).

Ao longo dos vários dias de calibração do analisador de CO₂, foram adquiridos valores representativos do zero e do span podendo-se visualizar através da Figura II-B.

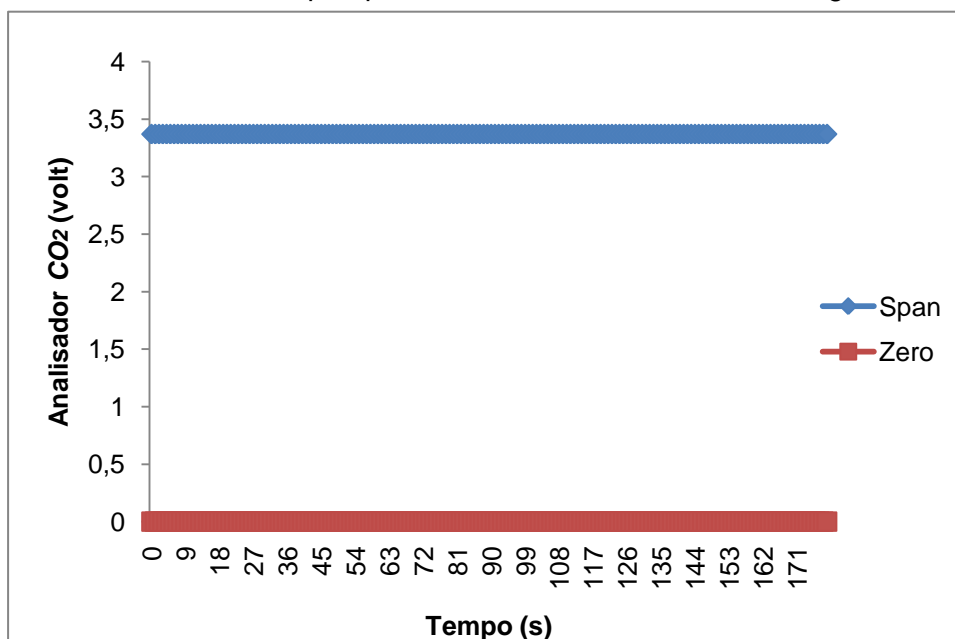


Figura II-B – Gráfico representativo dos valores médios de span e zero registados durante uma calibração diária.



Calibração do sistema de análise através dos padrões de hidrogenoftalato de potássio

A calibração do sistema de análise do material carbonoso foi feita a partir de soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$) de três concentrações diferentes, absorvidas em filtros de fibra de quartzo:

Cálculo da massa teórica dos padrões de hidrogenoftalato de potássio

Padrão [2] = 0,0098 Molar

Padrão [5] = 0,02498 Molar

Padrão [10] = 0,04997 Molar

Dados adicionais

Volume pipetado=20 μ l

Massa molar C=12 $g \cdot mol^{-1}$

Padrão [2] = $0,0098 \cdot 20 \cdot (8 \cdot 12)$

=18,82 μ g carbono

Padrão [5] = $0,02498 \cdot 20 \cdot (8 \cdot 12)$

=47,96 μ g carbono

Padrão [10] = $0,04997 \cdot 20 \cdot (8 \cdot 12)$

=95,94 μ g carbono

Na Figura II-C encontra-se representado um modelo da folha de cálculo utilizada na análise termo-óptica pelos dois métodos em estudo, sendo esta correspondente neste caso ao método *EUSAAR**. A figura mostra as expressões subjacentes ao cálculo dos teores de carbono.

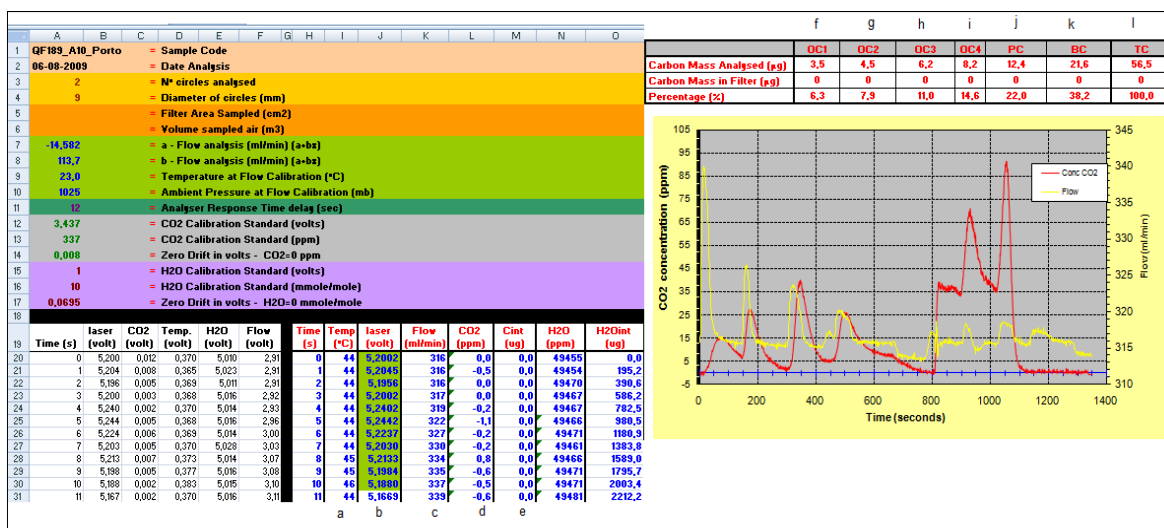


Figura II-C – Modelo da folha de cálculo utilizada na análise termo-óptica (método EUSAAR*) e expressões subjacentes ao cálculo dos teores de carbono.

Legenda:

a = 120*D21

b = B21-SE(MÍNIMO(B\$20:B\$1369)<0; MÍNIMO(B\$20:B\$1369)-0,00001; -0,00001)

c = \$A\$7+\$A\$8*F21

d = (ÍNDICE(C22:C\$1385;\$A\$11/(\$H\$21-\$H\$20))- \$A\$14)*\$A\$13/(\$A\$12)

e = M20+(L20+L21)*0,5*12,01*\$A\$10*0,05*(\$K21+\$K20)*(\$H21-\$H20)/(60*(8314*(\$A\$9+273,16)))

f = M171

g = M335-R3

h = M475-(S3+R3)

i = M815-(R3+S3+T3)

j = ÍNDICE(M815:M1369;(CORRESP(MÉDIA(J20:J30);J815:J11369));1)-(SOMA(R3:U3))

k = X3-(R3+S3+T3+U3+V3)

l = M1369



Anexo III – Concentração de carbonatos na atmosfera

Tabela III-A – Cálculo da massa média das amostras de brancos analisados para utilizar no cálculo da concentração de carbonatos na atmosfera.

		QC	Massa de carbonatos (brancos) (μg)	Massa média dos brancos (\bar{b})
Coimbra	Inverno	349	0,6	0,3 \pm 0,3
		365	0,5	
	Verão	256	0,3	
		277	0,2	
		340	0,9	
Porto	Inverno	340	0,6	
		358	0,0	
		364	0,0	
		374	0,3	
	Verão	237	0,2	
		246	0,2	
		284	0,2	
		285	0,1	



Anexo IV – Inter-comparação de métodos *EUSAAR** e *DAO*

Tabela IV-A - Valores médios e gama de variação da massa de carbono (μg) obtidos nas amostras de proveniência urbana e de queima doméstica.

		Método <i>DAO</i>				Método <i>EUSAAR*</i>			
		Massa de carbono (μg)				Massa de carbono (μg)			
		CO	CE	CT	CO/CE	CO	CE	CT	CO/CE
Urbanas	mín.	12,43	2,91	15,34	2,26	12,25	2,87	15,12	1,86
	máx.	71,43	27,48	89,7	4,64	61,75	32,21	92,16	4,42
	média	26,45	8,49	34,94	3,33	24,6	10,1	34,7	2,93
Queima	mín.	30,0	20,9	71,9	0,6	26,3	20,4	69,9	0,6
	máx.	634,4	186,6	695,1	10,5	674,3	172,4	734,4	11,2
	média	250,8	76,6	327,4	3,8	248,9	84,1	333,0	3,5

Tabela IV-B – Valores médios e gama de variação da concentração de carbono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtidos nas campanhas de Coimbra e Porto (Inverno/Verão).

			Método <i>DAO</i>				Método <i>EUSAAR*</i>			
			Concentração de carbono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)				Concentração de carbono ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			
			CO	CE	CT	CO/CE	CO	CE	CT	CO/CE
Coimbra	Verão	mín.	2,19	0,27	2,66	1,94	1,55	0,53	2,41	0,77
		máx.	9,59	2,91	12,02	12,22	7,88	3,23	10,94	2,05
		média	5,05	1,29	6,35	4,79	3,99	1,72	5,72	1,28
	Inverno	mín.	1,98	0,15	2,59	1,10	1,28	0,72	2,15	0,94
		máx.	18,05	7,48	25,53	19,09	14,01	5,89	19,90	2,02
		média	5,33	1,87	7,20	4,25	4,14	1,76	5,90	1,37
Porto	Verão	mín.	3,68	1,55	5,44	1,22	2,60	1,41	4,47	0,66
		máx.	15,44	9,48	23,68	4,77	12,76	5,47	18,19	1,55
		média	8,32	3,94	12,25	2,32	6,23	3,27	9,47	1,05
	Inverno	mín.	2,32	1,42	4,04	1,35	1,95	1,68	3,76	0,56
		máx.	43,33	9,64	52,97	8,61	34,48	10,79	41,86	2,14
		média	13,96	4,38	18,34	3,21	10,76	4,65	15,37	1,13